GHEORGHE C. CONSTANTINESCU

MARIA NEGOIU

CECILIA CONSTANTINESCU

CHIMIE ANORGANICĂ

Volumul I

EDITURA TEHNICA
Bucureşti — 1986

Lucrarea abordează într-o formă modernă bazele teoretice și aplicative ale chimiei anorganice.

Volumul I tratează structura atomilor și moleculelor sub incidența noțiunilor de teoria și simetria grupurilor de puncte, fără utilizarea unui aparat matematic complicat. Se prezintă structura internă a stărilor solidă și lichidă, sistematizîndu-se unitar reacțiile între solide, ca și termodinamica și cinetica reacțiilor în lichide și în soluții. Înțelegerea evoluției reacțiilor în soluții este realizată pentru prima dată cu ajutorul diagramelor logaritmice. O mare parte din acest volum este consacrată combinațiilor complexe și compușilor element-organici care sînt clasificate după tipurile de reacții pe care le manifestă frecvent, în acest mod subliniindu-se posibilitățile lor de utilizare în sinteza anorganică fină.

Volumul II tratează problematica elementelor și a combinațiilor, comparativ, pe grupe ale sistemului periodic al elementelor, cu utilizarea consecventă a noțiunilor teoretice expuse în primul volum. Fiecare grupă de elemente se tratează după următoarea schemă: caracteristici generale, stare naturală, obținere, proprietăți, utilizări, combinații ale elementelor.

Lucrarea se adresează chimiștilor, inginerilor și tehnicienilor chimiști din industrie și laboratoare, fiind utilă, de asemenea, profesorilor de chimie din învățămîntul mediu și studenților de la facultățile cu profil chimic, de metalurgie, industrie alimentară etc.

Contribuția autorilor la elaborarea volumului I:

G. C. Constantinescu — cap. 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9;

Maria Negoiu — cap. 1, 3;

Cecilia Constantinescu — cap. 6, 7.

PREFAȚĂ

Chimia anorganică este cea mai veche ramură a chimiei. Ea s-a dezvoltat inductiv, plecînd de la o gamă largă de fapte și observații experimentale, din generalizarea cărora a ajuns la teorii și legi ale naturii.

În prezent, datorită evoluției extraordinare a cunoștințelor despre natură, chimia anorganică modernă adoptă metoda deductivă de expunere, plecînd tocmai de la un mănunchi de legi și teorii și deducînd apoi, prin comparație și sistematizare, probabilitatea existenței unor compuși chimici, a unor structuri, sau sensul desfășurării reacțiilor chimice.

Obiectul chimiei anorganice a încetat să mai fie exclusiv acela al prezentării tuturor compușilor anorganici naturali sau artificiali și a proprietăților lor, această sarcină rămînînd doar pentru tratate sau enciclopedii de chimie.

Orice lucrare de proporții relativ restrînse, cum este lucrarea de față, trebuie să adopte un criteriu de selecție drastică a materialului informațional.

Criteriul ales de noi a fost categoria de cititori căreia i se adresează și sarcinile profesionale ale acestora. Lucrarea de față se adresează în primul rînd inginerilor de profil chimic și chimiștilor din industrie și învățămînt care au terminat studiile de un număr de ani, a căror principală sarcină este, după părerea noastră, sinteza unor compuși anorganici cunoscuți sau necunoscuți care să posede proprietăți, deci structuri, anume destinate unui scop aplicativ.

De aceea am conceput lucrarea sistematizînd-o prin situarea în centrul atenției a studiului reacției chimice și prevederea desfășurării ei, în care scop este necesar să se cunoască structura moleculelor sau a mediului de reacție, conceptele termodinamice și cinetice aplicate reacției și găsirea de regularități care să permită prevederea condițiilor de reacție și proprietățile compușilor.

Lucrarea este structurată în două mari părți, corespunzătoare celor două volume. Primul volum tratează mai întîi conceptele teoretice despre atomi și molecule, plasate sub incidența mecanicii cuantice și a noțiunilor de teoria grupurilor. Se prezintă simetria moleculelor prin intermediul grupurilor de puncte, a tabelelor de caractere și se utilizează aceste noțiuni în explicarea reactivității chimice. Capitolul de termodinamică tratează doar legătura dintre funcțiile termodinamicii și tipurile de reacții.

Două importante stări de agregare — solidele și lichidele — sînt dezvoltate după același plan și anume, elemente de structură internă care

explică proprietățile lor principale și tipurile de reacții desfășurate în solide sau în lichide și în soluții. Criteriul de sistematizare a tipurilor de reacții îl constituie transferul de particulă (proton, electron, ligand). Înțelegerea evoluției reacțiilor în soluții este realizată nu numai analitic ci și grafic, utilizîndu-se diagramele logaritmice în mod unitar, pentru orice transfer de particulă sau competiție între particule, diagrame care pot fi trasate din cîteva date experimentale, cu ajutorul calculatoarelor electronice.

Două mari capitole sînt consacrate problematicii combinațiilor complexe și compușilor element-organici, clase ce cuprind cel mai mare număr de substanțe chimice. După expunerea principalelor grupe de compuși, se tratează tipurile de reacții caracteristice fiecărui grup și factorii care influențează aceste reacții. În acest mod se subliniază posibilitățile de utilizare a acestor compuși în sinteza anorganică fină, în cataliză organică omogenă, în bio-inginerie.

Partea II-a a lucrării tratează problematica elementelor și combinațiilor în mod comparativ, pe grupe ale sistemului periodic al elementelor, cu utilizarea unor noțiuni teoretice expuse în prima parte, avînd ca permanent ghid în selecționarea faptelor expuse, orientarea cititorului în multitudinea de compuși aparținînd fiecărei clase (hidruri, halogenuri, oxizi, oxocompuși, combinații complexe și compuși element-organici) ca și prezentarea mai în detaliu a compușilor ce servesc drept materii prime pentru prepararea altor substanțe, sau pe cei care au găsit deja importante aplicații practice.

Se utilizează exclusiv sistemul internațional de unități (SI).

Lucrarea este completată cu un index alfabetic de subiecte care ușurează consultarea ei frecventă.

După cum s-a mai menționat, prezenta lucrare se adresează chimiștilor, inginerilor și subinginerilor de profil chimic, tehnicienilor chimiști din industrie și laboratoare. De asemenea, reprezintă un material de sinteză util pentru profesorii liceelor teoretice și de chimie, ca și pentru studenții facultăților cu profil chimic, metalurgic sau alimentar.

Dorim să exprimăm recunoștință referentului științific și redacției de chimie a Editurii Tehnice pentru atenția acordată analizei textului și pentru propunerile sugerate.

Vom primi cu interes și recunoștință observațiile critice și sugestiile ce ne vor fi transmise de către cititori.

AUTORII

CUPRINS

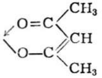
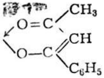
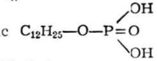
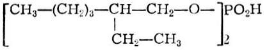
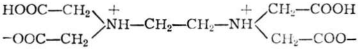
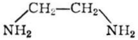
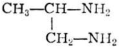
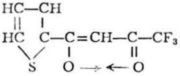
NOTAȚII ȘI ABREVIERI FOLOSITE ÎN TEXT

Notații

a — activitatea ionilor în soluție
A — constanta *Madelung*, afinitate pentru electron, număr de masă, activitate, constantă de integrare
c — viteza luminii în vid ($c=2{,}99795 \cdot 10^8 m \cdot s^{-1}$), căldură specifică
C — concentrație molară, capacitate
d — distanță, orbitali, constantă de rețea
D — densitate, coeficient de difuzie, energie de disociere
e — sarcină electrică elementară (electron), orbitali dublu degenerați
e — exponențială
e_g — dublet de orbitali
E — energie, tensiune electromotoare
E_A — energie de activare
E — energie de legătură, energie de interacțiune între atomi
E_c — energie cinetică
E° — potențial redox standard
E_p — energie potențială
E_t — energia sistemului (totală)
f — factor de activitate, orbital
F — constanta lui *Faraday* ($F=9{,}6487 \cdot 10^4 C \cdot mol^{-1}$), energie liberă
g — accelerația gravitațională, factor giromagnetic (*Landé*)
G — entalpie liberă (afinitate), greutate
ΔG — variația entalpiei libere
h — constanta lui *Planck* ($h=6{,}6262 \cdot 10^{-34} J \cdot s$)
H — entalpie, intensitatea cîmpului magnetic
H — hamiltonian
ΔH — entalpie de reacție
i — densitate de curent
I — număr cuantic de spin nuclear, intensitate de curent, potențial de ionizare
j — densitate de curent, forță ionică, număr cuantic intern
k — constantă de viteză, constanta lui *Boltzman* ($k=1{,}3805 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{1-}$), constanta de forță
K — constantă de echilibru, constantă de viteză, captură electronică

K_a — constanta de aciditate
K_b — constanta de bazicitate
K_w — produs ionic al apei
l — număr cuantic
L — ligand
m_H — masa protonului ($m_H=1{,}6725\cdot10^{-27}$ kg)
m — masă, număr cuantic magnetic, molaritate
m_0 — masă de repaus
m_e — masa electronului ($m_e=9{,}1091\cdot10^{-31}$ kg)
m_m — masa mezonului
ΔM — defect de masă
n — neutron, număr de moli, număr cuantic, ordin de reacție
N — nuclizi
N_A — numărul moleculelor active
N — numărul lui *Avogadro* ($N=6{,}0225\cdot10^{23}$ mol^{-1})
NC — număr de coordinare
p — proton, orbital, moment cinetic, presiune, impuls
P — plan de simetrie, potențial electric, polarizație
Q — cantitate de căldură, energie, sarcină electrică
R — radical, constanta generală a gazelor, constanta lui *Rydberg*
s — număr cuantic de spin, orbital
S_0 — solubilitate
S — entropie, integrală de suprapunere
ΔS — variația de entropie
t — temperatură în °C, timp, orbitali triplu degenerați
t_{2g} — triplet de orbitali
T — temperatură absolută în K, timp
u — orbitali anticentrosimetrici
U — energie internă, energie de rețea
ΔU — variația energiei interne
v — viteză, viteză de difuziune
z — axă de coordonate, valența ionului metalic
Z — număr de ordine, număr atomic
x — axă de coordonate, fracție molară
X — electronegativitate, halogeni
Y — axă de coordonate
Y — EDTA
α — grad de disociere, radiație, unghi, coeficient de polarizabilitate
β — constanta de stabilitate (complecși) radiație, unghi
γ — greutate specifică, conductibilitate electrică specifică, radiație, unghi
δ — coeficient de difuzie, legătură de valență, sarcină electrică parțială
λ — lungime de undă, constanta de dezintegrare, conductibilitate electrică molară
μ — forță ionică, moment de dipol, permitivitate magnetică moment magnetic
ν — neutrino, frecvență, număr de undă
ν_0 — frecvența oscilatorului diatomic liniar
π — legătură de valență, presiune osmotică
ρ — densitate, rezistivitate
$\varkappa$ — susceptibilitate magnetică
σ — legătură de valență, tensiune superficială, constantă de ecranare, secțiune eficace
Φ — unghi
ψ — funcție de undă, orbitali moleculari
Δ — diferență finită, operatorul lui *Laplace*
η — coeficient de vîscozitate
ε — constantă dielectrică, potențial normal de electrod

Abrevieri

Ac	— acetat, CH_3COO^-,	
acac	— acetilacetonat	
An	— actinide	
Ar	— aromatic, arene	
bac	— benzoilacetonat	
Bu	— butil, C_4H_9	
cp	— ciclopentadienă	
DDPA	— acid dodecilfosforic	
D_2HPA	— acid di(-2-etilhexil)fosforic	
dipy	— α, α′-dipiridil	
EDTA	— acid etilendiaminotetraacetic, complexon II, H_4	
en	— etilendiamină	
Et	— etil, C_2H_5	
fen	— fenantrolină	
Ln	— lantanide	
Me	— metil, CH_3	
MLV	— metoda legăturilor de valență	
NTA	— acid nitrilotriacetic H_3X, $C_6H_9O_6N$	
Oxină	— 8-hidroxichinolat	
Ox	— oxalat	
MOM	— metoda orbitalilor moleculari	
pn	— propilendiamină	
ph	— fenil, C_6H_5	
py	— piridină, C_5H_5N	
TBP	— tributilfosfat $(C_4H_9)_3PO_4$	
TTA	— tenoiltrifluoracetona	

tu — tiocarbamidă, tiouree $S=C(NH_2)_2$
LCAO — linear combination of atomic orbitals (combinarea liniară a orbitalilor atomici)
LFSE — ligand field stabilization energy (energia de stabilizare a cîmpului liganzilor, ESCL)
OA — orbitali atomici
OL — orbitali atomici de legătură
OAL — orbitali atomici de antilegătură
TASO — terminal atom symetry orbital (orbital periferic simetric)
LUMO — lowest unoccupied molecular orbital (orbital molecular neocupat, de cea mai joasă energie)
HOMO — highest occupied molecular orbital (orbital molecular ocupat, de cea mai înaltă energie)
OM — orbitali moleculari
OML — orbitali moleculari de legătură
OMAL — orbitali moleculari de antilegătură
RES — rezonanță electronică de spin
RMN — rezonanță magnetică nucleară
TCC — teoria cîmpului cristalin
TCL — teoria cîmpului de liganzi
UV — ultraviolet
VSEPR — valance shell electron pair repulsion (repulsia perechilor de electroni din stratul de valență)

RADIOACTIVITATEA ŞI STRUCTURA NUCLEELOR ATOMICE

1.1. RADIOACTIVITATEA NATURALĂ

Proprietatea unor nuclee atomice de a se dezintegra spontan prin emisia unor radiaţii de tip alfa, beta, gama sau captarea de electroni de pe păturile interioare se numeşte *radioactivitate.*

Emisia spontană a radiaţiilor a fost descoperită de Henri Becquerel [1] şi se numeşte *radioactivitate naturală.*

Emisia unor radiaţii provocată prin bombardarea unor nuclee stabile cu neutroni sau alte particule încărcate a fost descoperită de soţii Joliot-Curie [2] şi se numeşte *radioactivitate artificială.*

Radiaţiile α sînt nuclee ale atomilor de heliu dublu ionizaţi; radiaţiile β sînt electroni, iar radiaţiile γ sînt fotoni cu lungimea de undă foarte mică. Radiaţiile α, β şi γ provin din descompunerea nucleelor elementelor radioactive.

Speciile nucleare care au acelaşi număr de ordine Z, dar mase izotopice diferite, se numesc *izotopi.* Speciile nucleare (nuclizii) care au aceeaşi masă izotopică dar număr atomic diferit se numesc *izobari.* Nuclizii care au acelaşi număr de neutroni dar care diferă prin numărul de protoni se numesc *izotoni.* Nuclizii care au aceeaşi masă izotopică şi acelaşi număr atomic dar care diferă prin conţinutul lor în energie se numesc *izomeri.*

1.1.1. LEGILE DEPLASĂRILOR RADIOACTIVE

Procesul de dezintegrare se produce după anumite legi, cu o anumită viteză. În cazul unui proces radioactiv, se conservă atît numărul de masă (A) cît şi numărul de ordine (Z). K. Fajans, F. Soddy şi A. Russel [3] au formulat legile deplasărilor radioactive pentru dezintegrarea prin emisie de particule α şi β. O transformare prin emisie de particule α se poate scrie:

$$^{A}_{Z}X \longrightarrow {}^{A-4}_{Z-2}Y + {}^{4}_{2}He$$

Un element care ia naştere printr-o dezintegrare α se găseşte în sistemul periodic cu două grupe mai la stînga decît elementul din care rezultă. Elementul format are o masă cu patru unităţi mai mică.

O transformare radioactivă prin emisie β se poate realiza pe două căi, după cum se expulzează electroni sau pozitroni:

$$^{A}_{Z}X \longrightarrow {}^{A}_{Z+1}Y + {}^{0}_{-1}e \quad \text{sau } n \longrightarrow p + e^{-}$$

şi

$$^{A}_{Z}X \longrightarrow {}^{A}_{Z-1}Y + {}^{0}_{1}e \quad \text{sau } p \longrightarrow n + e^{+}$$

Cînd un element radioactiv se transformă prin pierderea de electroni, noul element se deplasează în sistem cu o grupă mai spre dreapta faţă de elementul din care provine şi invers, pentru cazul în care pierde pozitroni.

Captura de electroni din stratul K şi rareori din stratul L deplasează elementul nou cu un loc mai la stînga în sistemul periodic:

$$^{A}_{Z}X + {}^{0}_{-1}e = {}^{A}_{Z-1}Y \quad \text{sau } p + e^{-} = n$$

Efectul capturii K este echivalent cu emisia unui pozitron. Tranziţiile izomere se referă la o transformare a unui atom excitat în altul stabil, prin emisie de energie, proces prin care poziţia elementului în sistem nu variază:

$$^{A}_{Z}X^{*} \longrightarrow {}^{A}_{Z}X + \text{energie}$$

1.1.2. VITEZA TRANSFORMĂRILOR RADIOACTIVE

Viteza unei transformări radioactive urmează o lege cinetică de ordinul întîi. Notînd cu $N(t)$ numărul radionuclizilor la momentul t şi cu $N(t)—dN$ numărul de nuclizi după unitatea de timp, atunci în intervalul de timp dt, numărul de nuclee dezintegrate dN este dat de relaţia:

$$dN = -\lambda N(t)dt$$

Prin integrare se obţine:

$$\ln N = -\lambda t + A$$

Constanta de integrare A se determină din condiţiile iniţiale. La timpul $t=0$, $N=N_0$. De aici rezultă:

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t \qquad \text{sau} \qquad N = N_0 e^{-\lambda t}$$

Această lege dă variaţia în timp a numărului de nuclee nedezintegrate. Constanta λ se numeşte *constantă de dezintegrare* sau *constantă radioactivă*.

Numărul de nuclee dezintegrate în unitatea de timp se numeşte *activitate* (A). Prin urmare:

$$\frac{dN(t)}{dt} = A(t) = -\lambda N_0 e^{-\lambda t}$$

Notînd cu A_0 produsul λN_0 care reprezintă activitatea preparatului la momentul $t=0$, se obține

$$A(t)=A_0e^{-\lambda t}$$

sau notînd cu m masa unui singur nuclid, putem scrie:

$$M(t)=M_0e^{-\lambda t}$$

unde $M_0=mN_0$ este masa de radionuclid la momentul $t=0$.

Timpul în care numărul de nuclee inițiale se reduce la jumătate se numește *timp de înjumătățire*. Pentru acest caz se poate scrie:

$$N(t)=\frac{N_0}{2}=N_0e^{-\lambda T_{1/2}}$$

de unde

$$T_{1/2}=\frac{\ln 2}{\lambda}=\frac{0,693}{\lambda}$$

Timpul cît trăiește, în medie, un radionuclid din momentul separării sale și pînă în momentul dezintegrării se numește *timp de viață medie*. Mărimile λ și $T_{1/2}$ nu dau informații asupra comportării atomilor individuali; ele au valori probabilistice.

1.1.3. FAMILII RADIOACTIVE

Radioelementele naturale grele se grupează în trei familii. A patra familie sau serie radioactivă este artificială (seria neptuniului). Numerele de masă ale acestor familii radioactive se pot calcula cu relația:

$$A=4n+a$$

unde n este un număr întreg;

$a=0$, pentru seria thoriului (cap de serie $^{232}_{90}Th$);

$a=1$, pentru seria neptuniului (cap de serie $^{237}_{93}Np$);

$a=2$, pentru seria uraniului (cap de serie $^{238}_{92}U$);

$a=3$, pentru seria actiniului (cap de serie $^{235}_{89}Ac$).

Seria thoriului (fig. 1.1) are cap de serie $^{232}_{90}Th$ care are un timp de înjumătățire de $1,39\cdot10^{10}$ ani. Aceasta este cea mai lungă perioadă de înjumătățire și deci cea mai slabă activitate. În această serie apare toronul $^{220}_{86}Tn$, izotop al radonului v. cap. 11. Seria se încheie cu un izotop al plumbului $^{208}_{82}Th(D)$ stabil.

Seria neptuniului (fig. 1.2) nu se găsește în natură. Existența acesteia a fost stabilită în anul 1935 de Iréne Joliot Curie. Spre deosebire de celelalte serii radioactive, seria neptuniului se termină cu un izotop stabil al bismutului ^{209}Bi. Elementele cele mai puțin active sînt $^{237}_{93}Np$, $^{233}_{92}U$, $^{229}_{90}Th$.

Seria uraniului (fig. 1.3) are cap de serie $^{238}_{92}U$ numit și U (I), cu timpul de înjumătățire $4{,}5 \cdot 10^9$ ani. Cele mai importante elemente din această serie sînt radiul, radonul, astatinul, poloniul și radiul (G).

Perioada de înjumătățire a $^{234}_{92}U$ numit și U (II) este de $2{,}69 \cdot 10^5$ ani. Din U (II) prin două transmutații α se obține radiul $^{226}_{86}Ra$. Radiul, deși

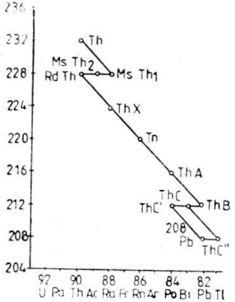


Fig. 1.1. Seria thoriului.

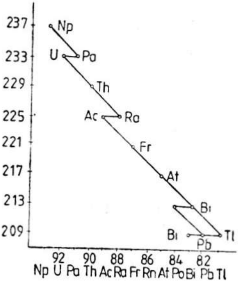


Fig. 1.2. Seria neptuniului.

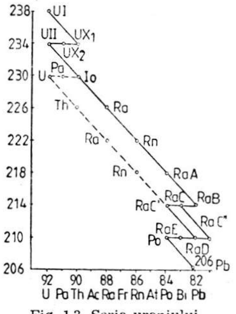


Fig. 1.3. Seria uraniului.

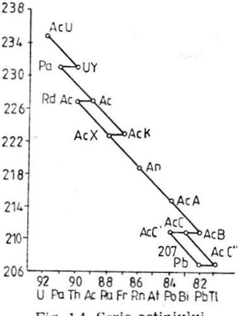


Fig. 1.4. Seria actiniului.

are un timp de înjumătățire (1590 ani) mult mai mic decît alte elemente anterioare, acest timp este totuși suficient pentru a-l conserva și folosi practic fără pierderi.

Seria actinului (fig. 1.4) a primit acest nume după elementul actiniu descoperit în reziduurile de la prelucrarea pechblendei. Avînd o viață

scurtă (21,7 ani), actiniul nu poate fi capul acestei serii. Ulterior s-a stabilit că $^{235}_{90}$AcU este capul acestei serii.

1.1.4. DEZINTEGRAREA α

Dezintegrarea α este explicată ca o trecere a particulelor prin bariera de potențial a nucleului (efect tunel). Particula α nu există preformată în nucleu; ea se formează în momentul dezintegrării. În nucleu, asupra particulei α acționează forțe de atracție și de respingere (datorită protonilor). În afara nucleului, asupra particulei α acționează numai forțele electrostatice de respingere, furnizînd energie cinetică acestor particule.

Să admitem că particula α de masă m trece prin bariera de potențial de înălțime V_0 cu energia E (fig. 1.5). Privind particula α ca o undă staționară (se știe că o undă nu este total oprită de un obstacol), o fracțiune de undă pătrunde prin barieră, deci particula α are o șansă să iasă din groapa de potențial fără a sălta peste barieră.

Spectrul razelor α. Condițiile de instabilitate în raport cu dezintegrarea α se exprimă cu ajutorul defectului de masă. Pentru ca dezintegrarea α să aibă loc este necesar ca diferența dintre defectele de masă ale nucleelor, inițial Δ(*A*, *Z*) și final Δ(*A*-4, *Z*-2), să fie mai mare decît defectul de masă al particulei α egal cu 2,42 MeV:

$$\Delta(A, Z)-\Delta(A-4, Z-2)>\Delta(4, 2)$$

Această condiție este îndeplinită numai pentru nuclee cu $A \geq 120$. Particulele α emise de radioizotopi au un spectru discret de energie (fig. 1.6). În aer parcursul particulelor α cu energie W mică este dat de relația:

$$l=0,32\ W^{3/2}$$

unde W se exprimă în MeV și l în cm.

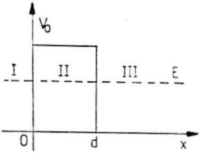


Fig. 1.5. Teoria dezagregării alfa.

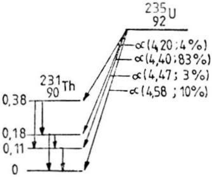


Fig. 1.6. Spectrul razelor alfa.

Legea Geiger-Nuttal [4]. Dependența dintre constanta de dezintegrare λ a unui radionuclid și energia particulei α se poate scrie:

$$\log \lambda=A+B \log W$$

sau

$$\log \lambda=a+b \log l$$

unde constanta a este diferită pentru diferite serii radioactive naturale, iar constanta b este aceeași pentru toate seriile radioactive naturale. Relația arată că timpul de înjumătățire al radioizotopilor scade cu creșterea energiei particulelor α emise.

1.1.5. DEZINTEGRAREA β

Dezintegrarea β este un proces de transmutație spontană a unor nuclee instabile în alte nuclee izobare prin emisia de electroni sau pozitroni sau prin captarea de electroni (captură K sau L).

Energia electronilor emiși prin dezintegrare β, măsurată cu spectrometre β magnetice, variază continuu de la zero pînă la o valoare maximă (fig. 1.7), fiind dată de relația:

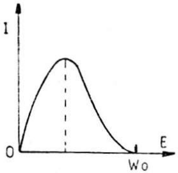


Fig. 1.7. Spectrul energetic beta.

$$\Delta E_{\beta} = [M(A, Z) - M(A, Z+1)]\ 931{,}144 \text{ MeV}$$

Dintre toate ipotezele enunțate pentru explicarea spectrului β s-a menținut cea formulată de W. Pauli [5], conform căreia odată cu dezintegrarea β se mai emite o particulă, numită de către Enrico Fermi *neutrin* [6]. Legea conservării sarcinei arată că neutrinul trebuie să aibă sarcină nulă. Neutrinul preia diferența dintre energia emisă la dezintegrare W_0 și energia particulei β. Spinul fiind dat de numărul de masă A care nu variază în procesul de dezintegrare β legea conservării spinului cere ca spinul neutrinului să fie $\frac{1}{2}\hbar$ ca și spinul particulei β. Astăzi s-a demonstrat existența neutrinului.

Teoria dezintegrării β. Conform unei ipoteze a lui *Enrico Fermi*, electronul și neutrinul se formează în momentul emiterii lor din nucleu, ca și cuantele cîmpului electromagnetic. Teoria dezintegrării β este deci o teorie de cîmp care se tratează cu teoria cîmpurilor cuantice, fără a se folosi ecuația *Schrödinger* care nu se aplică. În această teorie a cîmpurilor cuantice se obține o funcție de distribuție energetică a particulelor β de tipul:

$$P(\varepsilon) = A\varepsilon(\varepsilon^2 - 1)^{1/2}(\varepsilon_0 - \varepsilon)^2$$

(unde $\varepsilon_0 = \frac{W_0}{m_e c^2}$, iar $\varepsilon = \frac{W}{m_e c^2}$; W fiind energia, W_0 energia maximă a particulelor β, c — viteza luminii și m_e — masa electronului) care, reprezentată grafic, furnizează o curbă asemănătoare celei experimentale.

1.1.6. RADIAȚIA γ EMISĂ DE NUCLEE

Tranzițiile radioactive au loc dintr-o stare excitată a unui nucleu pe o stare a sa inferioară. Radiația γ are un spectru discret, ceea ce este un argument pentru existența discretă a nivelelor nucleare. În dezinte-

grarea α și β rezultă nuclee excitate care se stabilizează ca un proces radiativ. Energia de excitare fiind insuficientă pentru expulzarea unui nucleon se emite o radiație. Atunci cînd energia de tranziție a atomului excitat se transmite unui electron din păturile interioare care este expulzat, procesul se numește *conversie internă*.

Un alt caz se referă la emisia de perechi, electron-pozitron, dacă energia de excitație emisă $\Delta E > 2m_ec^2 = 1{,}022$ MeV

$$ {}^{0}_{1}e + {}^{0}_{-1}e = h\nu $$

Acest fenomen poartă numele de *materializare a luminii*.

Unele nuclee se dezactivează cu două timpuri de înjumătățire. Fenomenul se explică prin existența a două stări izomere. Numărul de nuclee izomere se grupează în jurul anumitor valori Z (sau $A-Z$), formînd *insule izomere*. Fenomenul se explică prin ocuparea nivelelor nucleare în cadrul modelului în pături.

1.2. RADIOACTIVITATEA ARTIFICIALĂ

J. Chadwick [7] a descoperit neutronul și C. Anderson [8] pozitronul. Punerea în evidență a acestor particule a prilejuit o serie de cercetări. I. Curie și F. Joliot [2] bombardînd aluminiul cu raze α din poloniu, din reacție s-a degajat un neutron și un pozitron, formîndu-se un atom de fosfor de masă necunoscută. Atacînd plăcuța de aluminiu cu acid clorhidric s-a format fosfină. Fosforul din fosfină emitea pozitroni și după îndepărtarea sursei de raze α (timp de înjumătățire 3 min și 15 s). Fosforul respectiv era deci radioactiv. Au avut loc reacțiile:

$$ {}^{27}_{13}\text{Al} + {}^{4}_{2}\text{He} = {}^{30}_{15}\text{P}^* + {}^{1}_{0}n $$

$$ {}^{30}_{15}\text{P}^* = {}^{30}_{14}\text{Si} + {}^{0}_{1}e $$

Acest radiofosfor a fost separat și astfel s-a descoperit radioactivitatea artificială. Numărul radioelementelor a crescut. Radioactivitatea artificială se poate realiza și cu ajutorul altor particule: protoni, deutoni, neutroni. Dezintegrările (p, n), (p, γ), (d, p), (d, α), (d, n) dau adesea izotopi activi.

1.3. REACȚII NUCLEARE

E. Rutherford [9], determinînd parcursul razelor α ale RaC prin azot, a descoperit pe un ecran fluorescent pe lîngă scintilațiile puternice ale particulelor α și scintilații ale unor particule cu energie mai slabă, dar cu parcurs mai mare (40 cm), numite *protoni*. Furca cu trei

brațe (fig. 1.8) din camera *Wilson* nu se putea explica decît admițînd că particulele α se încorporează în nucleul fix de azot, care devine instabil și expulzează un proton. Acest proces se reprezintă astfel:

$$^{4}_{2}He + ^{14}_{7}N = ^{17}_{8}O + ^{1}_{1}H \text{ sau } ^{14}_{7}N(\alpha, p)^{17}_{8}O$$

Din unghiurile urmelor în camera de ceață se pot calcula masele și vitezele particulelor noi. Prin derivații în cîmpuri magnetice se poate dovedi că particulele noi sînt protoni. Aceasta a fost prima dovadă a transmutațiilor nucleare.

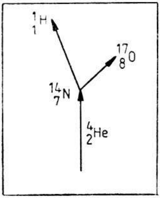


Fig. 1.8. Furca cu trei brațe din camera *Wilson*.

Clasificarea reacțiilor nucleare. Ținînd seama de energia de reacție (E), există reacții endoenergetice pentru care $E<0$ și exoenergetice pentru care $E>0$. Energia de reacție are expresia:

$$E=[(M_A+m_a)-(M_B+m_b)] \; 931{,}114 \text{ MeV}$$

în care M_A este masa nucleului bombardat de particula cu masa m_a, M_B fiind nucleul și m_b particula rezultată.

Cînd o particulă interacționează cu un nucleu fără a se modifica impulsul și energia cinetică totală, în procesul ciocnirii se vorbește de o *difuziune elastică*. Cînd în procesul ciocnirii particula pierde o parte din energia sa cinetică *difuziunea* este *neelastică,* nucleul rezultă într-o stare excitată. Atomul excitat poate pierde excesul de energie sub forma unui foton.

Particula incidentă poate pătrunde în nucleu. Energia de excitare se poate transmite unei particule nucleare care este expulzată. Are loc o reacție de substituție. Nucleul care a captat particula incidentă poate reveni la normal prin emisia unui foton (captură simplă).

Uneori particula incidentă (neutroni) provoacă emisia mai multor nucleoni și spargerea nucleului în două nuclee cu mase inegale *(fisiune nucleară)*. Unii nuclizi ușori se pot condensa la temperaturi mari cu formarea unor nuclizi mai grei *(fuziune nucleară)*.

Particulele incidente cu energie mare pot să expulzeze direct nucleonul ciocnit sau chiar mai mulți protoni și neutroni *(spalație)*.

Razele γ cu energie mare pot provoca emisia unui nucleon (neutron) din nucleu *(efect fotonuclear)*.

În cadrul fiecărei reacții trebuie satisfăcute legile de conservare a sarcinii, a numărului de masă, a energiei, impulsului, momentului cinetic, a spinului izotopic, a parității (nu se respectă în cazul interacțiilor slabe, de exemplu dezintegrarea β).

Secțiunea eficace. Secțiunea eficace σ reprezintă probabilitatea ca o ciocnire cu un nucleu să producă o reacție nucleară. Cînd un flux de neutroni *monocromatici* (aceeași energie) trece printr-o substanță provocînd o interacție cu nucleele, fluxul scade în intensitate, după legea:

$$I=I_0 e^{-n\sigma x}$$

unde I_0 este intensitatea fluxului incident (numărul de neutroni ce trece prin 1 cm^2/s); I — intensitatea fluxului după trecerea prin stratul de substanță de grosime x; n — numărul nucleelor dintr-un cm^3; σ — secțiunea eficace a procesului, cm^2. Deci σ are caracteristicile unei suprafețe. Unitatea pentru secțiunea eficace este 10^{-24} cm^2 numită *barn* simbolizată bn, egală ca ordin de mărime cu suprafața nucleului.

$\Sigma n\sigma$ este secțiunea eficace macroscopică, adică suma secțiunilor eficace ale nucleelor conținute în 1 cm^2.

O secțiune eficace mare reflectă o mare interacție. Randamentul reacțiilor nucleare este mare pentru anumite valori ale energiei primite, pentru care secțiunile eficace sînt maxime. Aceasta reflectă faptul că nucleul posedă o stare discontinuă și absoarbe energia discontinuu, cum apare din figura 1.9, care se referă la absorbția protonilor în aluminiu, în reacția $^{27}_{13}$Al (α, p) $^{30}_{14}$Si.

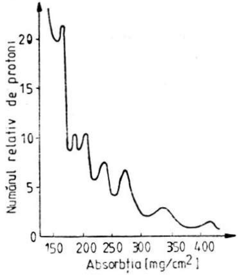


Fig. 1.9. Absorbția protonilor în aluminiu.

În cele ce urmează vom prezenta cîteva reacții nucleare cu particule neîncărcate, încărcate și cuante gama.

1.3.1. REACȚII CU NEUTRONI

Neutronii fiind particule neutre, pot interacționa cu nucleele la energii mici. O sursă de neutroni o constituie reacția:

$$^{9}_{4}Be + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{1}_{0}n + ^{12}_{6}C$$

în care particulele alfa rezultă din radiu sau poloniu cu care este amestecat beriliul. Energia neutronilor este cuprinsă între 1 MeV și 11 MeV. Există reacții de captură a neutronilor (n, γ):

$$^{115}_{49}In + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{116}_{49}In^* + \gamma \quad \text{și} \quad ^{116}_{49}In^* \xrightarrow{\beta^-} ^{116}_{50}Sn$$

În alte reacții cu neutroni se formează protoni (n, p). Un exemplu este reacția:

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H \qquad E = 0{,}6 \text{ MeV}$$

În unele reacții se formează particule α (n, α), ca de exemplu:

$$^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{7}_{3}Li + ^{4}_{2}He \qquad E = 2{,}8 \text{ MeV}$$

Secțiunea eficace pentru această reacție este 4 000 bn. Această reacție se folosește la detecția neutronilor termici.

Neutronii pot provoca expulzarea din unele nuclee a unui număr de mai mulți nucleoni. În acest sens există reacția:

$$^{12}_{6}C + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{11}_{6}C + 2^{1}_{0}n$$

Iradiind unele elemente cu neutroni are loc fisiunea acestora. Dacă între țintă și sursa de neutroni se interpune un strat de parafină, neutronii sînt încetiniți, mărindu-se probabilitatea de captură a acestor neutroni termici care rămîn un timp mai mare în domeniul de acțiune al nucleului țintă. Neutronii care au o energie de ordinul kT se numesc *termici.* Cadmiul este un bun absorbant al neutronilor termici.

1.3.2. REACȚII CU PARTICULE ÎNCĂRCATE

În cazul particulelor încărcate trebuie luată în considerare interacția coulombiană a acestora cu nucleele. Cînd particulele incidente au energia mai mică decît înălțimea barierei de potențial coulombian V_0 care are expresia:

$$V_0 = \frac{Z \cdot z \cdot e^2}{R}$$

sau

$$V_0 = \frac{Z \cdot z \cdot e^2}{A^{1/3}} \text{ [MeV]}$$

în care: Z este numărul atomic al nucleului, țintă; z — numărul atomic al particulei incidente; $2R$ — diametrul groapei de potențial; e — sarcina elementară, atunci particula incidentă trece prin efect tunel cu probabilitatea dată de relația:

$$D \approx e - \frac{2}{\hbar} \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2\mu(V_0 - E)dr}$$

în care μ este masa redusă, E energia cinetică, r_1 și r_2 — razele particulelor. Transparența barierei de potențial crește cu energia cinetică a particulei incidente și scade cu creșterea sarcinii acesteia. Randamentul reacției nucleare trebuie să ia în considerare faptul că particulele încărcate ionizează și excită atomii mediului (ionizare prin frînare), proces în care particulele pierd din energia lor devenind inapte pentru reacția nucleară, pentru că nu le-a mai rămas energie suficientă.

Reacții cu particule alfa. Prima reacție nucleară a fost realizată de E. Rutherford [9] folosind particule alfa din Ra*C*:

$$_2^4He + {}_7^{14}N = {}_8^{17}O + {}_1^1H.$$

Brakett, în 1923, a fotografiat furca din camera Wilson și aplicînd legile conservării energiei și impulsului a determinat masa nucleului de recul (16,72±0,42 uam). Reacția este endoenergetică (E=—1,06 MeV) randamentul $\rho = 2 \cdot 10^{-5}$ pentru viteza particulelor alfa T=7,8 MeV. Ținînd seama de înălțimea barierei de potențial pentru particulele alfa (~25 MeV), reacții cu elemente mai grele s-au putut realiza numai cu particule accelerate.

Prin reacţia:

$$^{9}_{4}Be + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{12}_{6}C + ^{1}_{0}n \qquad E = 5{,}5 \text{ MeV}$$

J. Chadwick [7] a descoperit neutronul; prin reacţii de tip

$$^{4}_{2}He + ^{10}_{5}B \longrightarrow ^{13}_{7}N^{*} + ^{1}_{0}n.$$

Irène şi Frédéric Joliot Curie [2] au descoperit radioactivitatea artificială. În acest caz $^{13}_{7}N^{*}$ este radioactiv. Prin bombardarea cu helioni s-au preparat mai multe elemente transuranice; de exemplu:

$$^{238}_{92}U + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{240}_{94}Pu + 2^{1}_{0}n$$

Dezintegrări sub acţiunea protonilor. Sub acţiunea protonilor se produc reacţii de tipurile: (p, α), (p, n), (p, p), (p, γ) şi (p, d). Reacţiile (p, α) au o probabilitate mică din cauza înălţimii mari a barierei de potenţial pentru ieşirea particulei α. La nuclee uşoare bariera de potenţial este mai mică. Pentru aceste elemente, J. V. Cockroft şi E. T. S. Walton [10] au realizat o serie de reacţii cu raze canal de hidrogen, accelerate sub o diferenţă de potenţial de 600 000 V:

$$^{7}_{3}Li + ^{1}_{1}H \longrightarrow 2^{4}_{2}He$$

$$^{19}_{9}F + ^{1}_{1}H \longrightarrow ^{20}_{10}Ne + \gamma$$

$$^{7}_{3}Li + ^{1}_{1}H \longrightarrow ^{7}_{4}Be + ^{1}_{0}n.$$

Nucleul $^{7}_{4}Be$ prezintă fenomenul de captură K. Expulzarea neutronului este mai uşoară decît a particulelor încărcate.

Dezintegrări prin deutoni. Deutonii au o energie de legătură mică a protonului cu neutronul, deci sînt puţin stabili, ceea ce îi face să fie proiectile adecvate pentru a obţine o serie de radionuclizi cu un randament mulţumitor.

J. Chadwick şi M. Goldhaber [11] au eliberat protonii din deutoni cu raze γ din ThC″ (cu energie de 2,615 MeV) conform reacţiei:

$$^{2}_{1}D + \gamma \longrightarrow ^{1}_{1}H + ^{1}_{0}n$$

în scopul determinării energiei de legătură a deutonului şi au găsit valoarea 2,2 MeV. Energia pe nucleon este deci foarte slabă. Cînd deutonul se apropie de nucleul încărcat pozitiv, este deformat, protonul respins şi neutronul cel mai adesea captat, avînd loc reacţia (d, p) echivalentă cu (n, γ).

Mecanismul de ruptură în zbor (stripping), care nu implică formarea unui nucleu compus intermediar, a fost explicat de J. Oppenheimer şi N. Phillips [12]. Mecanismul respectiv de reacţie poartă numele de *interacţiune directă* prin care starea finală se obţine direct din starea

inițială, fără formarea unui nucleu compus. Reacțiile cu deutoni duc la rezultate diferite:

$$ {}_1^2D + {}_7^{14}N \longrightarrow {}_6^{12}C + {}_2^4He $$

$$ {}_1^2D + {}_7^{14}N \longrightarrow {}_8^{15}O + {}_0^1n $$

$$ {}_1^2D + {}_7^{14}N \longrightarrow 4\,{}_2^4He. $$

În reacția a doua se captează protonul și se expulzează neutronul.

1.3.3. DEZINTEGRĂRI PRIN FOTONI

Sub acțiunea radiațiilor gama au loc reacții de tipul (γ, n), (γ, p) și (γ, α). Fotoefectul nuclear se realizează dacă energia cuantei gama este mai mare decît energia necesară expulzării din nuclee a particulelor respective. Pentru reacția *U. Chadwick* și *M. Goldhaber* [11] din paragraful anterior, legea conversiei energiei este:

$$ \Delta E({}_1^2H) = (E_n - E_p) - E_\gamma $$

Deoarece $E_\gamma = 2{,}62$ MeV se obține $\Delta E({}_1^2H) = 0{,}2 + 0{,}2 - 2{,}62 = -2{,}22$ MeV, întrucît neutronii erau emiși cu 0,2 MeV și fiindcă $m_p = m_n$, protonii au aceeași energie ca și neutronii. Mai tîrziu a fost observată reacția:

$$ {}_4^9Be + \gamma \longrightarrow {}_4^8Be^* + {}_0^1n $$

$$ {}_4^8Be^* \longrightarrow {}_2^4He + {}_2^4He $$

Radiațiile gama pot excita un nucleu, ca apoi acesta să revină la starea fundamentală prin fluorescență.

Reacțiile (γ, n) și (γ, p) posedă un randament cu maxime largi în funcție de energia fotonilor incidenți (rezonanță gigant). Aceste rezultate arată că reacțiile nu decurg prin mecanismul de nucleu compus.

Astăzi se cunosc reacții nucleare prin deutoni, tritoni (${}_1^3H$) ioni grei accelerați (${}_6^{12}C^{6+}$) etc. Numărul tipurilor de reacții nucleare este mult mai mare.

1.3.4. FISIUNEA NUCLEARĂ

Cercetările premergătoare descoperirii fisiunii nucleare sînt datorate lui Enrico Fermi [13]. Experimentele respective au demonstrat că sub acțiunea neutronilor lenți (termici) ${}_{92}^{238}U$ suferă următoarele transformări:

$$ {}_{92}^{238}U + {}_0^1n \longrightarrow {}_{92}^{239}U^* $$

$$ {}_{92}^{239}U^* \longrightarrow {}_{93}^{239}Np^* + {}_{-1}^{0}e $$

$$ \text{și } {}_{93}^{239}Np^* \longrightarrow {}_{94}^{239}Pu + {}_{-1}^{0}e. $$

Uraniul natural este compus din izotopii $^{234}_{92}U$ (0,006%), $^{235}_{92}U$ (0,712%), și $^{238}_{92}U$ (99,282%). Izotopul $^{235}_{92}U$ suferă o fisiune nucleară cu neutroni termici:

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow A + B + x^{1}_{0}n \qquad x = 2, 4, 6$$

O. Hahn și F. Strassmann [14] au observat că prin captura neutronică a uraniului se produce un element ce nu poate fi separat de bariu. După această dată, L. Meitner și O. Frisch [15] au admis ruptura nucleului de uraniu în două fragmente cu masă aproximativ egală. Fisiunea fiind însoțită de eliminarea a 2—3 neutroni care la rîndul lor pot cauza fisiunea altor nuclee de uraniu, procesul poate continua ca o reacție în lanț analogă arderilor și exploziilor. Defectul de masă al reacției:

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{236}_{92}U$$

este 235,04393+1,00866—236,04574=0,0069 uam, ceea ce corespunde unei energii de 6,4 MeV, suficientă pentru a învinge pragul de energie al fisiunii (6,0 MeV). Pentru reacția $^{238}_{92}U$ cu neutroni, defectul de masă corespunde la energia de 4,8 MeV, insuficientă pentru învingerea pragului de fisiune (7,0 MeV). Această energie poate fi depășită numai cu neutroni rapizi. Fisiunea este însoțită deci de micșorarea masei de repaus care corespunde la o energie de circa 200 MeV pentru un atom fisionat. Aceasta se poate evalua simplist astfel: energia de legătură pe nucleon a elementelor grele diferă cu 0,8 MeV de a celor de la mijlocul sistemului periodic. Rezultă că energia emisă într-un act de fisiune a uraniului 238 (care fisionează numai cu neutroni rapizi) este $E = 238 \cdot 08 \approx 200$ MeV. Pentru 1 kg $^{235}_{92}U$ energia devine $5{,}1 \cdot 10^{26}$ MeV.

Nucleul bombardat capătă o mișcare de oscilație ca urmare a captării unui neutron. La energii mici de excitație el trece dintr-o formă sferică în una elipsoidală și invers. La energii de excitație mari deformațiile devin mari și, datorită respingerii electrostatice a celor două părți nucleul fisionează. Această imagine este în acord cu modelul nuclear al picăturii de lichid.

L. Meitner [15] a explicat ruptura nucleului $^{235}_{92}U$, ținînd seama de numerele magice ale nucleelor formate. (Modelul în straturi al nucleului).

Teoria elementară a fisiunii nucleare a fost elaborată de N. Bohr și Ia. I. Frenkel [16, 17] ținînd seama de relația semiempirică a lui *C. F. Weizsäcker* [18].

1.3.5. REACȚII DE FUZIUNE NUCLEARĂ

Sinteza nucleelor ușoare, adică fuziunea nucleară, se realizează la temperaturi de circa 10^9 grade Celsius. La o astfel de temperatură electronii părăsesc orbitele atomilor formînd un amestec de electroni liberi și nuclee dezgolite (Plasma). Nucleele se apropie, se atrag și are loc sinteza altor nuclee mai grele cu eliberare mare de energie. Există mai multe

metode pentru obținerea temperaturilor înalte cu ajutorul cărora se pot realiza reacții termonucleare dirijate.

Reacțiile termonucleare stau la baza energiei solare și stelare. Energia acestora se consideră că provine din două lanțuri de reacții: proton-proton și carbon-azot.

Ciclul proton-proton, *H. Bethé—C. Critchfield* [19], constă din următoarele reacții:

$$^{1}_{1}H+^{1}_{1}H=^{2}_{1}D+^{0}_{1}e$$

$$^{2}_{1}D+^{1}_{1}H=^{3}_{2}He+\gamma$$

$$^{3}_{2}He+^{1}_{1}H=^{4}_{2}He+^{0}_{1}e$$

sau

$$4^{1}_{1}H=^{4}_{2}He+2^{0}_{1}e+26\ \text{MeV}.$$

Ciclul carbon-azot, *C. Weizsäcker, H. Bethé* [20], conține carbon drept catalizator: $^{12}_{6}C\ (p,\ \gamma)\ ^{13}_{7}N^*$; $^{13}_{7}N^*=\ ^{13}_{6}C+\ ^{0}_{1}e$; $^{13}_{6}C\ (p,\ \gamma)\ ^{14}_{7}N$; $^{14}_{7}N\ (p,\ \gamma)\ ^{15}_{8}O^*$; $^{15}_{8}O^*=\ ^{15}_{7}N+\ ^{0}_{1}e$; $^{15}_{7}N\ (p,\ \alpha)\ ^{12}_{6}C$. Suma acestuia este identică cu a ciclului proton-proton. După transformarea hidrogenului, stelele se condensează, temperatura crește, au loc alte reacții:

$$^{4}_{2}He+\ ^{4}_{2}He=\ ^{8}_{4}Be \qquad E=-0{,}097\ \text{MeV}$$

și apoi

$$^{8}_{4}Be+\ ^{4}_{2}He=\ ^{12}_{6}C \qquad E=7{,}4\ \text{MeV}$$

În acest mod se nasc alte elemente. Reacții termonucleare nedirijate se realizează în armele termonucleare. Dirijarea reacțiilor termonucleare va asigura rezerva de energie necesară pe Pămînt.

1.4. PARTICULE ELEMENTARE

Particulele a căror structură interioară nu se cunoaște se numesc *elementare*. Ele se clasifică în *leptoni* (particule ușoare), *mezoni* (particule medii) și *barioni* (particule grele). Masa și sarcina diferitelor particule elementare se exprimă în *mase* și *sarcini ale electronilor*. Există ipoteza că particulele elementare sînt formate din *quark*-uri (*M. Gell-Mann* și *George Zweig*, 1964).

Există trei quark-uri: pozitiv p, negativ n, straniu λ și antiparticulele corespunzătoare. Cele trei quark-uri sînt *fermioni* cu spin 1/2; p are sarcina electrică 2/3; n și λ au sarcina —1/3. Antiquark-urile au sarcini opuse. Astfel, fiecare mezon este un biquark (un quark și un antiquark). Fiecare barion este un triquark.

Există o serie de particule cu mase apropiate, sarcini electrice diferite și proprietăți asemănătoare, considerate ca aceeași particulă în diferite stări de sarcină (multipleți de sarcină). Numărul de stări pe care le poate avea o particulă este determinat de numărul cuantic numit *spin*

izotopic T. În prezența interacțiunilor, multiplicitatea de sarcină este dată de proiecția spinului izotopic și are $2T+1$ valori. Pentru $T=0$ există o singură stare (particula lambda și antiparticula respectivă (Λ^0, $\tilde{\Lambda}^0$); pentru $T=1/2$ corespund două stări (p, $\tilde{p}$, n, $\tilde{n}$), pentru $T=1$ corespund trei stări (π^+, π^-, π^0). Antiparticulele au sarcini electrice contrarii. Particulele și antiparticulele neutre diferă prin semnul momentului magnetic.

Pentru studiul particulelor elementare sînt deosebit de importante legile de conservare. Acele interacții care nu satisfac o lege de conservare sînt interzise. Legile de conservare a energiei, a impulsului, a momentului impulsului se referă la mișcarea particulelor. Pentru caracterizarea conservării numărului leptonilor se introduce *numărul cuantic leptonic L* (1 pentru leptoni și —1 pentru antileptoni), iar pentru conservarea numărului barionilor, *numărul cuantic barionic B* (1 pentru barioni și —1 pentru antibarioni). Într-un sistem izolat suma algebrică a sarcinilor leptonice și barionice este constantă.

Paritatea unei particule elementare este legată de funcția de undă asociată mișcării ei. O particulă este pară sau impară după cum la schimbarea coordonatelor x, y, z în $-x$, $-y$ și $-z$ funcția își păstrează sau își schimbă semnul. Paritatea unui sistem este egală cu produsul parității particulelor componente.

Particulele elementare se mai clasifică în *fermioni*, care ascultă de statistica *Fermi-Dirac* și *bosoni*, a căror comportare este descrisă de statistica *Bose-Einstein*.

Fizicienii Murray Gell-Mann și K. Nishijima (1953—1956) au clasificat particulele elementare pe baza noțiunilor de sarcină de multiplet și de stranietate. Particulele care au timp de înjumătățire mult mai lung decît cel prezis pe baza teoriei interacțiilor tari se numesc *stranii* sau *ciudate*. Stranietatea se conservă în interacțiile tari. Stranietatea (numărul cuantic de stranietate) este nulă în cazul interacțiilor slabe și diferită de zero pentru particulele (hiperoni și kaoni) care participă la interacții tari.

După intensitatea interacțiilor între particule, acestea se clasifică în *hadroni*, corespunzători interacțiilor tari (durată de ordinul 10^{-22} s), *fotoni* (durată 10^{-16} s) și *leptoni*, corespunzători interacțiilor slabe (durata 10^{-8}—10^{-10} s).

Enrico Fermi [21] a descoperit particulele de rezonanță sau complecșii de rezonanță (durata 10^{-23} s) ca rezultat al unor interacții tari. Una dintre aceste particule η^0 este produsă în reacția dintre un pion și un neutron din cadrul unui deuton:

$$\pi^+ + D^+ \longrightarrow \eta^0 + p^+ + p^+.$$

Electronul. A fost descoperit în razele catodice. Are sarcina $e=-1{,}602\cdot10^{-19}$ C și masa$=9{,}1091\cdot10^{-31}$ kg. Electronii avînd un spin multiplu, impar, de 1/2 urmează statistica *Fermi-Dirac*. Funcțiile de undă care îi descriu sînt antisimetrice. Se supun principiului lui *Pauli*.

Pozitronul. C. A n d e r s o n [8] a descoperit pozitronul în camera *Wilson*, studiind radiația cosmică în cîmpul unor nuclee grele. El apare în fenomenul de materializare a luminii (prevăzut de *P. Dirac* în 1928):

$$h\nu = {}^{0}_{1}e + {}^{0}_{-1}e + E_{cin}$$

unde E_{cin} este energia cinetică.

Protonul. E. G o l d s t e i n [22] a descoperit protonul în razele canal. A fost obținut de E. R u t h e r f o r d [9] bombardînd nucleele ușoare cu particule alfa. Masa lui este de 1836,13 ori mai mare decît masa electronului.

Antiprotonul. E. S e g r é [23] a bombardat o foiță de cupru cu protoni de 6,2 GeV și a pus în evidență existența antiprotonilor într-un contor *Cerenkov*. Antiprotonul interacționează cu protonul formînd o radiație gama foarte dură.

Neutronul. Studiul reacției beriliului cu raze alfa din poloniu, realizat de W. B o t h e și H. B e c k e r [24], a dus la descoperirea neutronului de către J. C h a d w i c k [7].

$${}^{9}_{4}Be + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{1}_{0}n.$$

J. Chadwick a evaluat masa neutronului (1,008665) pe baza reacției ${}^{11}_{5}B\ (\alpha, n)\ {}^{14}_{7}N$, aplicînd legile conservării energiei și impulsului.

Neutronul se descompune în protoni și electroni cu o perioadă de 12 min:

$$n \longrightarrow p + {}^{0}_{-1}e.$$

Masa absolută a neutronului în sistemul internațional este $m_n = 1{,}6747010^{-27}$ kg.

Antineutronul. A fost pus în evidență de E. S e g r é, O. C h a m b e r l a i n et al. în 1956. Posedă un moment magnetic și de spin antiparalele spre deosebire de neutron.

Neutrinoul. Interpretarea spectrului continuu de raze beta a obligat pe fizicieni să admită ipoteza lui *Pauli* despre existența neutrinoului, denumire dată de E. F e r m i. Legile conservării energiei și impulsului au susținut ipoteza. Deci reacțiile dezintegrării beta plus și beta minus se scriu

$${}^{1}_{1}p \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{1}e + {}^{0}_{0}\nu$$

$${}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{0}_{-1}e + {}^{0}_{0}\tilde{\nu}$$

Neutrinoului ${}^{0}_{0}\nu$ îi corespunde o antiparticulă ${}^{0}_{0}\tilde{\nu}$, antineutrinoul. Noțiunea de *simetrie a lui Dirac* admite existența antineutrinoului, asociată cu emisia unui electron. Suma algebrică a particulelor și antiparticulelor este constantă înainte și după reacție.

O particulă se poate trece ca antiparticulă în celălalt membru. Deci, prima reacție de mai sus se scrie:

$${}^{0}_{0}\tilde{\nu} + {}^{1}_{1}p = {}^{0}_{1}n + {}^{0}_{1}e$$

Apariția ${}_0^1n+{}_1^0e$ a putut fi pusă în evidență experimentînd un argument pentru existența neutrionului.

Particulele și antiparticulele apar sub formă de perechi și se anihilează mutual, dînd naștere la alte particule neutre și eliberînd energia lor de repaus. Se pare că există neutrini care însoțesc apariția electronilor (ν_e) și alții apariția mezonilor (ν_μ) cărora le corespund antiparticule ($\tilde{\nu}_e$ și $\tilde{\nu}_\mu$).

Mezonii. H. Yukawa [25] studiind forțele nucleare a prevăzut existența mezonilor. C. Anderson și S. Neddermaeyer [26] au descoperit în razele cosmice mezonul μ (müon). G. Occhialini și C. Powel [27] au descoperit mezonul π (pion-mezonul *Yukawa*). Mezonii π sînt negativi, pozitivi și neutrii. Ei au spin zero. Există și alte tipuri de mezoni.

Forțele internucleonice implică pioni:

$$p^+ \rightleftarrows n+\pi^+$$

$$n \rightleftarrows p^+ + \pi^-$$

Hiperonii. Există mai multe tipuri (tabelul 1.1). Hiperonii Λ° sînt particule neutre cu masă 2180 m_e. În sincrofazotron s-au bombardat protoni cu mezoni π^- de 1,37 GeV. Apare un mezon K° și un hiperon Λ°:

$$\pi^- + p \longrightarrow K^\circ + \Lambda^\circ.$$

1.5. NUCLEUL ATOMIC

Forțele care asigură stabilitatea nucleului se numesc *forțe nucleare*. Forțele de interacțiune dintre nucleoni sînt forțe de atracție, independente de sarcini atît timp cît nucleonii nu au energie cinetică mare.

W. Heisenberg [28] a admis, că protonul și neutronul sînt particulele constituente ale nucleului. Transformarea protonului în neutron și invers generează forțele de schimb.

H. Yukawa [25] a admis că nucleonii se pot schimba prin absorbție sau emisia mezonilor (particule cu $m_m=300\ m_e$). Raza de acțiune a forțelor nucleare r_a este legată de masa mezonului m_m prin relația

$$r_a = h/2\pi m_m \cdot c.$$

Pentru $r_a \approx 10^{-13}$ cm, $m_m \approx 300\ m_e$. Transformarea protonului în neutron și invers are loc după reacțiile:

$$p+\pi^- \longrightarrow n, \qquad n \longrightarrow p+\pi^-.$$

Forțele de legătură $p—p$ și $n—n$ sînt de același fel, cu deosebirea că se absoarbe și se emite un mezon neutru. Mezonii se află probabil sub formă virtuală în nucleu.

Particule elementare

Tabelul 1.1

Clasa	Subclasa		Particula	Simbol	Multiplicitate	Masă, m_e	Sarcină, e	Spin	Spin izotopic	Stranietate	Antiparticulă (simbol)
Fermioni	Leptoni		Neutrin electronic	ν_e		0	0	1/2			$\overline{\nu_e}$
			Neutrin miuonic	ν_μ		0	0	1/2			$\overline{\nu_\mu}$
			Electron	e^-		1	−1	1/2			$\overline{e}^+$
			Miuon	μ^-		206,77	−1	1/2			$\overline{\mu}^+$
	Barioni	Nucleoni	Proton	p	Dublet	1 836,12	+1	1/2	1/2	0	$\overline{p}$
			Neutron	n		1 838,65	0	1/2	1/2	0	$\overline{n}$
		Hiperoni	Lambda (zero)	λ^0	Singlet	2 182,80	0	1/2	0	−1	$\overline{\lambda}^0$
			Sigma plus	Σ^+	Triplet	2 327,7	+1	1/2	1	−1	$\overline{\Sigma}^-$
			Sigma zero	Σ^0		2 331,8	0	1/2	1	−1	$\overline{\Sigma}^0$
			Sigma minus	Σ^-		2 340,6	−1	1/2	1	−1	$\overline{\Sigma}^+$
			Xi minus	χ^-	Dublet	2 580,2	−1	1/2	1/2	−2	$\overline{\chi}^+$
			Xi zero	χ^0		2 566	0	1/2	1/2	−2	$\overline{\chi}^0$
			Omega minus	Ω^-	Singlet	3 278	−1	3/2	0	−3	$\overline{\Omega}^+$
			Foton	γ		0	0	1			
Bosoni	Mezoni	Pioni	Mezon pi zero	π^0	Triplet	264,20	0	0	1	0	$\overline{\pi}^0$
			Mezon pi plus	π^+		273,18	+1	0	1	0	$\overline{\pi}^-$
			Mezon pi minus	π^-		273,18	−1	0	1	0	$\overline{\pi}^+$
		Kaoni	Mezon K plus	$K^+_{\mu_2}$, $K^+_{\pi_2}$, $K^+_{\pi_3}$, $K^+_{\mu_3}$, $K^+_{\beta_3}$, $K^+_{\pi_3^0}$		966,6	+1	0	1/2	+1	$\overline{K}^-$
			Mezon K zero	K^0_1, K^0_2	Dublet	974,2	0	0	1/2	+1	$\overline{K}^0$
			Mezon eta zero	η^0		1 074	0	0	1/2	−1	

Există două tipuri de modele nucleare. Modelele nucleare cu interacții tari (modelul în picătură și modelul alfa-particulă) și modele nucleare cu particule independente care interacționează slab (modelul în pături, modelul generalizat).

1.5.1. PROPRIETĂȚILE NUCLEELOR

Un nuclid este caracterizat prin numărul de protoni Z, prin numărul de masă $A=n+Z$. Diferența $A-M$ se numește *defect de masă*. Diferența $n-Z=N_y$, se numește *număr izotopic*. Nuclizii cu același număr atomic Z și cu A diferit se numesc *izotopi*, cei cu același n și Z se numesc *izotoni*, cei cu același număr de masă A și Z diferit se numesc *izobari*.

Nucleul posedă un spin nuclear. Numărul cuantic de spin nuclear se notează cu I. Pe lîngă aceasta, fiecare nucleon are un *moment cinetic de spin* și un *moment cinetic orbital*. Pentru un nucleu se poate defini un moment cinetic total J (v. cap. 2):

$$\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}.$$

Valorile lui $\vec{J}$ sînt 0, 1/2, 1, 3/2 etc. Să admitem că nucleul $^{14}_{7}N$ este format din protoni și electroni. Aceasta înseamnă că este format din 14 protoni și 7 electroni, de unde derivă $J=1/2$. Experimental se determină $J=1$. Deci nucleul de azot nu este format din protoni și electroni.

Folosind relația de *Broglie* se poate arăta că electronul nu încape în nucleu.

Nucleele care nu au spinul nul, posedă un moment magnetic μ ce se exprimă în *magnetoni nucleari* (μ_n):

$$\mu=\gamma\mu_n\sqrt{J(J+1)}\ \frac{h}{2\pi}$$

unde γ este raportul giromagnetic. Dacă nucleul ar fi format din protoni și electroni, momentele nucleare ar trebui să fie comparabile cu magnetonul *Bohr*. Întrucît ele sînt comparabile cu magnetonul nuclear, mult mai mic, înseamnă că nu sînt formate din protoni și electroni.

Nucleul nu poate avea dipoli, ci doar cvadripoli dacă spinul este $\geqslant 1$. Dacă sarcina ε este repartizată pe un elipsoid de revoluție, momentul cvadripolar este:

$$q=0{,}4\ (b^2-a^2)\ \varepsilon$$

unde a și b sînt lungimile semiaxelor elipsoidului.

Defectul de masă. Diferența dintre suma maselor nucleonilor înainte ca ei să fi format nucleul și masa nucleelor se numește *defect de masă:*

$$\Delta M=ZM_p+(A-Z)\ M_n-M$$

Defectul de masă înmulțit cu c^2 reprezintă energia pusă în libertate cu ocazia formării nucleului. Defectul de masă transformat în energie:

$$(ZM_p+(A-Z)\ M_n-M)\ 931\ \text{MeV}$$

este o măsură a stabilității nucleelor. Energia de legătură E, pe nucleon se obține din raportul:

$$E = \frac{(ZM_p + (A-Z)M_n - M)931}{A}$$

Energia de legătură pe nucleon variază după o curbă reprezentată în figura 1.10. Maximul energiei de legătură pe nucleon este cuprins

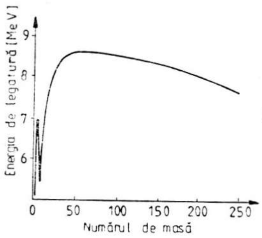


Fig. 1.10. Energia de legătură pe nucleon.

între 8,7—8,8 MeV și corespunde nucleelor cu numere de masă cuprinse între 40 și 85.

Elementele de la sfîrșitul sistemului sînt nestabile, ele fisionează, energia degajată este echivalentă cu creșterea defectului de masă, după cum la începutul sistemului, fuziunea nucleară este însoțită de o creștere a defectului de masă.

Nucleele se împart în: nuclee cu număr par de protoni și par de neutroni (*pp*), par de protoni și impar de neutroni (*pi*), impar de protoni și par de neutroni (*ip*) și impar de protoni și neutroni (*ii*). Abundența nucleelor scade în ordinea citată mai sus, ceea ce este un indiciu al stabilității lor descrescătoare în același sens.

1.5.2. MODELUL ÎN PICĂTURĂ

G. Gamow [29], N. Bohr [30] și Ia. I. Frenkel [17] asimilează nucleul cu o picătură de lichid incompresibil. Este o analogie, nu o identitate.

În această ipoteză H. Bethe și C. Weizsäcker [20] au dat o relație semiempirică pentru calculul masei M a unui nucleu compus din n neutroni și Z protoni:

$$^{A}_{Z}M = ZM_p + (A-Z)M_n - \alpha A + \beta A^{2/3} + \frac{\gamma}{A}\left(\frac{A}{2} - Z\right)^2 + \frac{3}{5}\frac{e^2Z^2}{r_0A^{1/3}} \pm \delta(A, Z)$$

Primii doi termeni reprezintă masa protonilor și neutronilor în stare liberă, al treilea energia de legătură (energia de coeziune a unui lichid),

al patrulea reflectă nesaturarea forțelor nucleare la suprafața nucleului, al cincilea se datorește repulsiei electrostatice între protoni, al șaselea reflectă efectul simetriei asupra stabilității și al șaptelea efectul împerecherii sau al spinului.

Spre exemplu, forțele de coeziune de la suprafața unui lichid dau naștere unei tensiuni superficiale și unei energii superficiale. Energia superficială E_s este dată de produsul între suprafața S și tensiunea superficială σ:

$$E_s = \sigma S = 4\pi\sigma R^2 = 4\pi\sigma r_0^2 A^{2/3} = \beta A^{2/3}$$

în care s-a ținut seama de relația $R = r_0 A^{1/3}$ în care r_0 este raza unui nucleon și A numărul de masă. Această relație reflectă o saturare locală a forțelor dintre nucleoni din moment ce dimensiunile sînt proporționale cu masa. În acest fel a rezultat expresia termenului al patrulea. Evaporării moleculelor îi corespunde evaporarea nucleonilor printr-o excitație suficientă. Cînd se adaugă un nucleon se pune în libertate aceeași cantitate de energie, analog faptului că la fiecare moleculă condensată în picătură se pune în libertate aceeași căldură de condensare.

1.5.3. MODELUL ÎN PĂTURI

Ideea unui nucleu cu structură în straturi a fost sugerată de T. Bartlett [31]. Din punct de vedere teoretic, problema constă în studiul cuantic al mișcării unei particule într-un cîmp de forțe dat, spre a obține această structură de nivele. Un argument pentru modelul în pături sînt numerele magice ale nucleonilor care sînt: 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, analoge numerelor magice pentru electroni. Numerele magice sînt deosebit de stabile.

Învelișul nucleonic ce corespunde lui $n=1$ cuprinde un singur nivel $1s$. Pe acest nivel au loc cîte doi nucleoni de ambele specii. Prima configurație stabilă corespunde numărului magic 2. Nucleul $^{4}_{2}He$ ce conține doi protoni și doi neutroni este dublu magic și deosebit de stabil. Nucleul $^{4}_{1}H$ izobar cu $^{4}_{2}He$ conține un proton și trei neutroni. Al treilea neutron este obligat, conform principiului lui *Pauli,* să ia loc într-un nivel superior, deci este mai instabil. Nucleul $^{4}_{3}Li$ (izobar cu $^{4}_{2}He$) este și mai puțin stabil, datorită repulsiei între protoni. Acest nucleu nu a putut fi obținut.

Un alt argument pentru modelul în pături (modelul particulei independente) este furnizat de abundența elementelor. Nucleele atomice cu nucleoni corespunzînd numerelor magice sînt cele mai abundente în natură. În acest fel se explică abundența nucleelor: $^{4}_{2}He$, $^{16}_{8}O$, $^{40}_{20}Ca$ etc.

Spectrul de raze alfa este discontinuu. Razele alfa sînt însoțite de raze γ. Se admite că după emisia unei particule α nucleul excitat revine la starea fundamentală prin emisie gama. Întrucît radiațiile γ au energie care este diferența energiilor radiațiilor α, aceasta înseamnă că ele reflectă nivelele de energie ale noului nucleu care are un aspect discret, ca și energia radiațiilor γ.

Modelul în pături nu este atît de clar cunoscut ca structura în straturi a învelișului de electroni. El nu explică momentele cuadrupolare anormale. Ordinea nivelelor este mult mai amestecată.

Modelul generalizat. J. Rainwater [32] a propus modelul generalizat (colectiv sau unificat) dezvoltat de *N. Bohr*, prin unirea modelului în picătură cu cel în pături. Noul model trebuie să fie capabil de a explica momentele magnetice și cele electrice care nu primiseră o explicație prin cele două modele anterioare. Modelul generalizat consideră că mișcarea nucleonilor ce se află în afara păturii complete produce deformarea structurii de pături a nucleului. Nucleul deformîndu-se, nucleonii externi nivelelor complete distribuindu-se asimetric dau naștere unui moment electric cvadripolar.

Modelul nucleu compus. Ideea cu privire la apariția nucleului compus într-un proces de ciocnire între o particulă incidentă și un nucleu țintă a fost formulată de *N. Bohr* [30] pentru a explica reacțiile nucleare. Nucleonul captat interacționînd puternic cu nucleul transmite rapid o parte din energia sa nucleonilor nucleului. Redistribuirea energiei nucleonului captat pe aproximativ toți nucleonii nucleului-țintă, nu permite acumularea acestei energii pe un singur nucleon spre a fi expulzat. Nucleul rămîne deci un timp mare în stare excitată (nucleu-compus) după care energia de excitație, din cauza fluctuațiilor, se poate concentra asupra unuia din nucleoni. Acest model este descris cu metode termodinamice și statistice.

Modelul alfa-particulă. Acest model consideră că particula alfa în nucleu poate fi privită ca o formație stabilă, într-un domeniu spațial limitat.

Modelul de gaz Fermi. La baza acestui model se află ipoteza că nucleonii în nucleu execută mișcări aproximativ independente.

1.6. APLICAȚII ÎN CHIMIE

1.6.1. REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ

Protonii și neutronii posedă momente magnetice de spin. Deci nucleele formate din aceste particule vor prezenta un moment magnetic de spin nuclear μ_n, definit de relația: $\mu_n = \frac{eh}{4\pi m_p c}$ unde m_p este masa protonului.

Momentul magnetic nuclear plasat într-un cîmp magnetic H execută o precesie în jurul cîmpului. Energia de interacțiune între moment și cîmp este:

$$E_{int} = -mgH\mu_z \text{ și } \mu_z = \frac{m\mu_n}{\sqrt{I(I+1)}}$$

unde $m=I, I-1, I-2, \ldots -I$, (I fiind numărul cuantic de spin nuclear), μ_z — proiecția momentului magnetic pe direcția z a cîmpului. Variațiile

de energie satisfac regula de selecție $\Delta m = \pm 1$. La absorbția unei radiații de frecvență ν se obține:

$$E_{int} = h\nu = \frac{m\mu_n g}{\sqrt{I(I+1)}} \cdot H \text{ de unde } \nu = \left[\frac{m\ g\ \mu_n}{h\sqrt{I(I+1)}}\right] H$$

Mărimea din paranteză este caracteristică unui anumit nucleu.

Frecvența ν se situează în domeniul undelor scurte.

Emițătorul de unde scurte *1* (fig. 1.11) generează un cîmp electromagnetic alternativ, perpendicular pe cîmpul produs de electromagnetul *2*. Proba *3* absoarbe la rezonanță energie. Se poate măsura fie radiația electromagnetică absorbită fie cea emisă de probă, folosind un amplificator de înaltă frecvență *4*, un detector *5*, amplificator de joasă frecvență *6* și un osciloograf *7*. Frecvența cîmpului magnetic *H* se modifică prin baleiajul *8* al curentului electromagnetului.

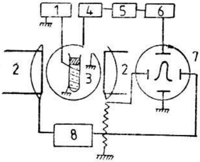


Fig. 1.11. Emițătorul de unde scurte.

Nucleele care au un număr impar fie de protoni, fie de neutroni, fie din ambele specii au momente magnetice intrinsece. Numărul cuantic de spin nuclear *I* analog numărului cuantic de spin electronic diferă de acesta prin posibilitatea de a lua valori întregi și semiîntregi. Legile de adiție ale vectorilor spinilor nucleari nu sînt cunoscute dar se cunosc regulile empirice: a) nucleele cu protoni și neutroni pari (sarcină și masă pară) au spinul zero; b) nucleele cu *p* și *n* impar (sarcină impară, masă pară) au spin întreg; c) nucleele cu masă impară au spinii semi-întregi. Astfel $I=0$ pentru $^{4}_{2}He$, $^{16}_{8}O$, $^{32}_{16}S$, $I=\frac{1}{2}$ pentru $^{1}_{1}H$, $^{15}_{7}N$, $^{31}_{15}P$, $I=1$ pentru $^{2}_{1}H$, $^{14}_{7}N$, $I=\frac{3}{2}$ pentru $^{9}_{4}Be$, $^{33}_{16}S$, $I=2$ pentru $^{36}_{17}Cl$ etc.

Pentru un cîmp magnetic de 1 tesla, frecvențele de absorbție sînt în domeniul 1—50 MHz, astfel încît măsurătorile sînt în domeniul radiofrecvențelor. Absorbția energiei determină creșterea unghiului dintre cîmp și momentul magnetic nuclear. Deci este de așteptat ca nuclee identice, iradiate cu o anumită frecvență, să absoarbă energia la aceeași intensitate a cîmpului magnetic.

Cîmpul magnetic *H* în jurul nucleului depinde de cîmpul produs de magnetul din instalație H_a, de electronii înconjurători H_b, de momentele magnetice ale nucleelor vecine H_c, și de cîmpul datorit nucleelor din aceeași moleculă H_d:

$$H = H_a + H_b + H_c + H_d$$

În solide H_b și H_d se pot neglija în raport cu H_c. Deoarece H_c este mare în solide, datorită cîmpurilor locale care reflectă distanțele între nuclee din spectrul de rezonanță magnetică nucleară se pot determina distanțele nucleare.

Pentru lichide și gaze mișcarea moleculară întîmplătoare anulează pe H_c. Valorile H_b și H_d sînt discrete și curba de absorbție în raport cu H_a arată benzi frumoase. La aparatele cu putere de rezoluție mică, H_d se neglijează. Raportul $H_b/H_a \cdot 10^6$ este caracteristic pentru o anumită vecinătate într-o moleculă și se numește *deplasare chimică*. Astfel, spectrul de

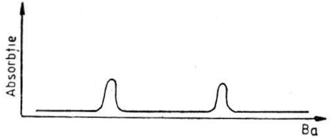
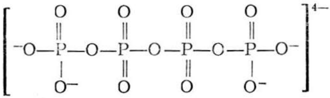


Fig. 1.12. Spectrul de rezonanță al ^{31}P în $P_4O_{13}^{6-}$.

rezonanță al ^{31}P în tetrapolifosfat (fig. 1.12) arată două benzi de absorbție egale, una pentru doi atomi centrali cu aceeași vecinătate și alta pentru ceilalți doi atomi terminali:



Modul de cuplare al spinilor nucleari ai nucleelor cu moment magnetic din aceeași moleculă reflectat în H_d este independent de H_a și depinde de orientarea acestor magneți vecini.

Pentru molecula F(*a*)—Cl—F(*a*) doi atomi de fluor F(*a*) au o veci-
(cu F(*b*) legat de Cl)

nătate, al treilea F(*b*) alta. Spectrul de rezonanță magnetică nucleară la

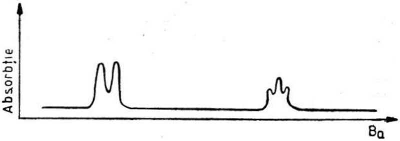


Fig. 1.13. Spectrul de rezonanță al ^{19}F în ClF_3.

temperatură joasă (fig. 1.13) prezintă un dublet datorit interacției spin-spin a celor doi nuclei identici F(*a*) cu nucleul F(*b*) și un triplet datorit interacției spin-spin a nucleului F(*b*) cu cei doi nuclei F(*a*). Nucleul F(*b*) produce trei fluxuri H_d datorită celor doi nuclei F(*a*) (I și II), deoarece un sfert din molecule pot avea spinii atomilor I și II paraleli, alt sfert

antiparaleli și o jumătate paralel pentru atomul I antiparalel pentru II și invers. Suprafața de sub curbe reflectă numărul de nuclee cu o anumită vecinătate. La temperaturi mai ridicate spectrul ^{19}F arată o singură bandă datorită unui schimb rapid al atomilor de fluor între cele două poziții.

1.6.2. CUPLAJUL CUADRUPOLULUI NUCLEAR

Existența la nuclee a momentelor de cuadrupol este determinată de faptul că distribuția sarcinii în nuclee nu este sferică. Cînd numărul cuantic de spin I al unui nucleu este mai mare decît $\frac{1}{2}$ distribuția sarcinii sale pozitive nu este sferică.

În atomi și molecule nucleele sînt înconjurate de un nor electronic. Cînd electronii se învîrtesc în jurul unui nucleu cuadrupolar care produce o distribuție de sarcină nesferică, apare o interacțiune între cîmpul nuclear și cîmpul datorat electronilor. Ca rezultat, nucleul are o energie potențială care depinde de orientarea momentului de cuadrupol față de cîmpul generat de electroni (energia de cuplaj a cuadrupolului)

$$\Delta E = -\frac{1}{4}\, eQ\, \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right)$$

unde e este sarcina protonului; Q — momentul de cuadrupol nuclear; V — potențialul pe nucleu datorat sarcinilor exterioare; z — axa cîmpului electric; θ — unghiul dintre z și axa de simetrie a nucleului.

Constanta de cuplaj a cuadrupolului nuclear $B = -eQ\, \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} / h$ (unde h este constanta lui *Planck*) se poate calcula din structura hiperfină a liniilor de rotație în domeniul microundelor pentru gaze și din spectrul de rezonanță nucleară cuadrupolară din domeniul radiofrecvențelor pentru solide.

Deoarece electronii s și păturile interioare complete au simetrie sferică și deoarece electronii d și f nu pătrund aproape de nucleu, gradientul cîmpului depinde în mare măsură de electronii p din stratul de valență. Deci constanta de cuplaj cuadrupolar dă informații asupra legăturii chimice.

Valorile constantei B ale ^{35}Cl în compuși ai clorului se observă în tabelul 1.2.

Valoarea constantei B pentru KCl este mică deoarece clorul cu structura s^2p^6 are un aranjament simetric al electronilor p. În cazul BrCl, cîmpul datorat electronilor p este asimetric, unii electroni p participă la legături covalente. În TlCl legătura este esențial ionică.

Tabelul 1.2

Constanta de cuplaj B cuadrupolar

Substanța	B[MHz]
BrCl	—103,6
ICl	— 82,5
SiF_3Cl	— 43,0
TlCl	— 15,8
KCl	+ 0,04

1.6.3. EFECTUL MÖSSBAUER

Unele nuclee pot să treacă în stare fundamentală prin emisia unei cuante gama cu timp de înjumătățire foarte mic. Conform relației de incertitudine a lui *Heisenberg* [33] absorbția de energie de către nucleu este limitată la cantitatea ΔE dată de această relație. Pentru nucleul ^{57}Fe care are o stare excitată a nucleului ($I=3/2$) de 14,4 keV peste starea fundamentală ($I=1/2$) și timpul de înjumătățire circa 10^{-7} s se obține

$$\Delta E \sim \frac{h}{\Delta t} = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}}{1 \cdot 10^{-7}\mathrm{s}} = 6{,}6 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{J}$$

Aceasta este o cantitate de energie foarte limitată, reprezentînd circa 10^{-12} din diferența între starea $I=1/2$ și starea $I=3/2$ ($2{,}31 \cdot 10^{-15}$ J).

Radiațiile gama cu energia corectă pentru absorbția prin rezonanță de către nucleul ^{57}Fe se obțin din ^{57}Co care se dezintegrează prin captură K (fig. 1.14) cu timp de înjumătățire de 270 zile.

Absorbția de rezonanță are loc în principiu cînd o sursă de nuclee excitate emit fotoni γ care lovesc o țintă din aceleași nuclee neexcitate pe care le excită și acestea trec apoi în stare fundamentală. Metoda este limitată deoarece radiația gamma emisă de sursă duce cu sine numai o parte din energia de excitație, întrucît o parte o preia nucleul de recul. Uneori energia nucleului de recul este mai mare decît ΔE calculată mai sus, ceea ce împiedică absorbția prin rezonanță. Printr-o deplasare a sursei emitente de radiații gamma cu o viteză corespunzătoare se obține un efect *Doppler* care compensează energia de recul la emisie și la absorbție. Chiar dacă radiația γ de 14,4 keV din ^{57}Co s-ar absorbi prin rezonanță în ^{57}Fe,

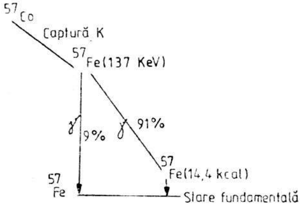


Fig. 1.14. Schema de dezintegrare a ^{57}Co.

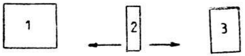


Fig. 1.15. Schema instalației pentru spectrometria *Mössbauer*.

fenomenul s-ar observa greu. Acesta a fost observat în 1958, cînd Mössbauer a încorporat sursa de ^{57}Co în oțel pur, care micșora pierderea energiei de recul de către razele gamma.

Pentru măsurarea absorbției de rezonanță este necesară o sursă (*1*), un absorbant (*2*) și un detector γ (*3*) (fig. 1.15).

Dacă radiațiile γ din sursă lovesc absorbantul în care atomii de ^{57}Fe au aceeași vecinătate electronică (aceeași rețea cristalină) ca în atomii de filiație produși de sursa însăși, are loc procesul de absorbție prin care nucleii din absorbant trec în starea $I=3/2$. Dacă atomii din absorbant ^{57}Fe sînt într-o combinație chimică diferită de cea produsă de ^{57}Co în sursă, absorbantul trebuie mișcat cu o viteză constantă față de sursă, spre a

Tabelul 1.3

Deplasarea izomeră pentru atomi de fer în diferite stări de oxidare

Atomi Fe	δ [mm/s]
Fe^{I}	2,3
Fe^{II}	1,5
Fe^{III}	0,7
Fe^{IV}	0,2
Fe^{V}	—0,6

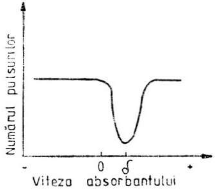


Fig. 1.16. Spectrul *Mössbauer* fără interacție de cuadrupol.

îndeplini condițiile de absorbție de rezonanță, schimbarea *Doppler* în frecvență fiind suficientă pentru a compensa schimbul indus în nucleele țintă de vecinătatea electronică. Viteza cu care absorbantul trebuie să se miște spre a cauza energia de absorbție maximă se numește *deplasare izomeră* δ, care poate fi pozitivă sau negativă. Mărimea lui δ depinde de densitatea electronilor *s* pe nucleu. În cazul ^{57}Fe o creștere a densității electronilor determină o deplasare izomeră negativă, deoarece electronii *d* tind să ecraneze nucleul de electronii *s*. Valoarea lui δ scade pe măsură ce numărul electronilor *d* din atomii de fier scade. Valorile medii ale lui δ pentru diferite stări de oxidare ale fierului sînt date în tabelul 1.3.

Deci o valoare δ se poate folosi pentru a determina starea de oxidare a unui element într-un compus solid folosit ca absorbant *Mössbauer*. De exemplu a fost pus în evidență Fe^{+} într-o soluție solidă de $FeCl_2$ în NaCl, Fe^{3+} într-un oxid FeO nestoechiometric, Fe^{4+} în Sr_2FeO_4 și Fe^{3+} și Fe^{2+} în $FeVO_3$.

Spectrul *Mössbauer* în cazul în care nu există interacții cuadrupolare are aspectul din figura 1.16. Cînd nucleul nu mai este sferic, orice stare $I>1/2$ are un moment de cuadrupol Q care se poate alinia sau care se poate încrucișa cu un cîmp electric exterior. În acest caz, starea $I=3/2$ devine, într-un cîmp de gradient $\frac{\partial^2 V_i}{\partial z^2}=q$, un dublet de mărime ΔE_Q (fig. 1.17). Deoarece ΔE_Q este proporțional cu Q_q, este posibil să se calculeze gradientul cîmpului în jurul nucleului, din distanța între cele două maxime de absorbție ale spectrului *Mössbauer* (fig. 1.18).

Astfel, de exemplu în $[Fe(CN)_6]^{4-}$ cu configurație d^6 ionul este înconjurat octaedric de cei 6 liganzi. Densitatea electronică este distribuită simetric $Q=0$ și nu se observă scindare de cuadrupol.

Pentru $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ se observă însă o mare despicare ΔE_Q. $[Fe(CN_6]^{3-}$ este diferit de $[Fe(CN)_6]^{4-}$, deoarece în configurația d^5 există un electron impar și se observă despicare de cuadrupol. Scindarea

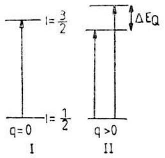


Fig. 1.17. Absorbția *Mössbauer* în atomul țintă ^{57}Fe.

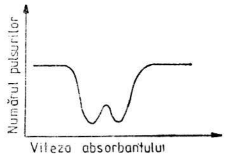


Fig. 1.18. Spectrul *Mössbauer* pentru cazul II din fig. 1.17.

de cuadrupol este mare în complecșii cu spin maxim ai Fe^{II} $(t_{2g}^4\ e_g^2)$ în care electronii d sînt mai puțin simetrici decît în complecșii cu spin maxim ai Fe^{III} $(t_{2g}^3\ e_g^2)$ la care despicarea este mai mică. Pentru complecșii $[Fe(CN)_5 L]^{n-}$ liganzii diferiți L influențează densitatea electronilor s în jurul ionului metalic, determinînd o deplasare izomeră δ care scade în seria $L=NH_3>PH_3>SO_3^{2-}>CN^->CO$, din cauza cedării inverse a electronilor d către liganc, ceea ce reduce ecranarea electronilor s de la nucleul de fier și deci reduce deplasarea izomeră.

Studiile *Mössbauer* se aplică și altor nuclee. Ele se aplică și pentru stări fundamentale ale nucleelor pentru care $I=1/2$, pe cînd în rezonanța nucleară cuadrupolară starea fundamentală trebuie să aibă $I>1/2$.

BIBLIOGRAFIE

1. *H. Becquerel*, Compt. Rend., 122: 420, 501 (1896).
2. *I. Curie, F. Joliot*, Compt. Rend., 198: 254, 559 (1934).
3. *F. Soddy*, „Chemistry of the Radio-Elements", Part II, Longmans, Green and Co., Ltd., London (1914).
4. *H. Geiger*, J. M. Nuttal, Pyl. Mag., 22, 613 (1911); 23, 445 (1912).
5. *W. Pauli*, Rapports du Septième Conseil de Physique, Solvay, Brussels, 1933, Gauthier Villars et Cie, Paris (1934).
6. *E. Fermi*, Zeit. f. Phys., 88, 161 (1934).
7. *J. Chadwick*, Proc. Roy. Soc., (London), A 136: 692 (1932).
8. *C. D. Anderson*, Phys. Rev., 44, 406 (1933).
9. *E. Rutherford*, Phyl. Mag., 37, 581 (1919).

10. *J. D. Cockroft,* E.T.S. Walton, Proc. Roy. Soc., A 136, 619; A 137, 229 (1932).
11. *J. Chadwick,* M. Goldhaber, Proc. Roy. Soc., A 151, 479 (1935).
12. *J. R. Oppenheimer,* M. Phillips, Phys. Rev., 47, 845 (1935); 48, 500 (1935).
13. *E. Fermi,* Nature, 133, 898 (1934).
14. *O. Hahn, F. Strassmann,* Naturwiss, 27, 11 (1939).
15. *L. Meitner, O. R. Frisch,* Nature, 143, 239 (1939).
16. *N. Bohr, J. A. Wheeler,* Phys. Rev. 56, 426 (1939).
17. *Ja. I. Frenkel,* J.E.T.F., J. exp. Theoret. Physik, 9, 641 (1939).
18. *C. F. Weizsäcker,* Z. Physik, 96, 431 (1935).
19. *H. A. Bethe, C. L. Critchfield,* Phys. Rev., 54, 248, 862 (1938).
20. *C. F. Weizsäcker,* Phys. Zeit, 39, 643 (1938); *H. A. Bethe,* Phys. Rev., 55, 434 (1939).
21. *E. Fermi,* Science, 105, 27 (1947).
22. *E. Goldstein,* Ber. Preuss. Akad. Wiss, 39, 691 (1886).
23. *O. Chamberlain, E. Segré, C. Wiegand, T. Ypsilantis,* Phys. Rev., 100, 947 (1955).
24. *W. Bothe, H. Becker,* Zeit. f. Phys., 66, 289 (1930).
25. *H. Yukawa,* Proc. Phys. Math. Soc. Japan, 17, 48 (1935).
26. *C. D. Anderson, S. H. Neddermeyer,* Phys. Rev., 50, 270 (1936).
27. *C. M. Lattes, G. Occhialini, C. F. Powell,* Nature, 160, 453, 486 (1947).
28. *W. Heisenberg,* Z. Physik, 77, 1 (1932).
29. *G. Gamow,* Z. f. Phys., 52, 510 (1929).
30. *N. Bohr,* Nature, 137, 344, (1936).
31. *J. H. Bartlett,* Nature, 128, 408 (1931).
32. *J. Rainwater,* Phys. Rev., 79, 432 (1951).
33. *W. Heisenberg,* Z. Physik, 43, 172 (1927).

Capitolul 2

STRUCTURA ATOMILOR

2.1. MODELE ATOMICE

2.1.1. MODELUL ATOMIC PLANETAR (BOHR—SOMMERFELD)

Studiind spectrele atomice, J. J. Balmer (1885) a reușit să stabilească o formulă empirică cu ajutorul căreia se pot calcula lungimile de undă ale tuturor liniilor spectrale situate în domeniul vizibil al spectrului de emisie a hidrogenului atomic:

$$\lambda = 3645,6 \frac{n^2}{n^2-4} [\text{Å}] \tag{2.1}$$

Dacă numărul cuantic principal n ia valori $n=3, 4, 5$, se obțin lungimile de undă la care apar liniile în spectrul atomului de hidrogen. (Relația (2.1) a fost prezentată ulterior de Rydberg ca o diferență de doi termeni:

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = \frac{1}{3645,6}\left(1-\frac{4}{n^2}\right) = \frac{4}{3645,6}\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right) = R\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right) \tag{2.2}$$

unde R este o constantă empirică denumită constanta lui *Rydberg* și are valoarea $R=109\,677,6$ cm^{-1}).

Existența unei relații sub forma unei diferențe între doi termeni conducea la ideia că linia spectrală este un rezultat al unei diferențe de stare în atom (mai tîrziu s-a stabilit că este vorba de o diferență energetică între două nivele energetice din atom).

Niels Henric David Bohr [1] a dat prima interpretare satisfăcătoare relației *Balmer*. Pentru a explica spectrul atomilor de hidrogen, *Bohr* introduce două postulate și anume:

1) *din infinitatea de orbite din jurul nucleului pe care ar putea gravita electronul, acesta va exista doar pe acelea care respectă condiția ca momentul impulsului raportat la întreaga orbită să fie un multiplu întreg de h,* unde h este constanta lui *Planck*

$$h=6,63\cdot10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}: \qquad 2\pi m_0 v_n r_n = nh \qquad m\cdot v\cdot r = n\frac{h}{2\pi} \tag{2.2}$$

În relația (2.2) m_0 este masa de repaus a electronului; v_n — viteza acestuia pe orbita circulară de rază r_n; n — un număr natural denumit *număr cuantic principal*. Orbitele electronilor pentru care este satisfăcută relația (2.2) se numesc *staționare*, iar electronii în deplasarea lor pe aceste orbite nu emit unde electromagnetice deși posedă o accelerație centripetă.

Spre a se explica stabilitatea electronului pe orbitele staționare, este necesar ca forța centrifugă ce acționează asupra electronului $F_1=\frac{m_0v_n^2}{r_n}$ să fie echilibrată de către forța de atracție electrostatică dintre nucleu și electron $F_2=\frac{e^2}{r_n^2}\cdot\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$.

Prin egalarea celor două forțe, eliminînd viteza, pe baza relației (2.2) se calculează raza orbitelor staționare r_n și energiile corespunzătoare:

$$F_1=F_2 \quad \frac{m_0v_n^2}{r_n}=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0r_n^2} \quad \text{și} \quad mvr=n\frac{h}{2\pi}$$

$$r_n=\frac{\varepsilon_0h^2}{\pi m_0e^2}\cdot n^2 \tag{2.3}$$

$$\text{și } E_n=E_{cin}+E_{pot}=\frac{m_0v^2}{2}+\left(-\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0r}\right)$$

$$E_n=\frac{m_0e^4}{\pi\varepsilon_0^2h^2}\cdot\frac{1}{n^2} \tag{2.4}$$

Semnul minus indică faptul că pentru îndepărtarea electronului de nucleu trebuie ca atomul să primească energie din exterior. Valoarea minimă a energiei E_n corespunde numărului cuantic $n=1$ pentru care atomul de hidrogen are starea cea mai stabilă denumită *stare fundamentală* sau *normală*. Stările pentru care $n>1$ se numesc *stări excitate* și ele nu sînt stabile; după un timp $\approx 10^{-8}$ s atomul trece din starea excitată ($n>1$) în starea fundamentală ($n=1$).

2) ***trecerea unui electron** de pe o orbită pe alta*, afirmă al doilea postulat al lui *Bohr, se face prin salt și anume de pe o orbită interioară pe una exterioară cu cîștig de energie*, diferența *energetică dintre cele două orbite (nivele) din atom fiind o cuantă (un foton de energie):*

$$h\nu=E_2-E_1=\frac{m_0e^4}{8\varepsilon_0^2h^2}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right) \tag{2.5}$$

Ținînd seama de relația $\lambda\nu=c$, formula (2.5) se poate scrie și sub forma:

$$\bar{\nu}=\frac{1}{\lambda}=\frac{m_0e^4}{8\varepsilon_0^2ch^3}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right) \tag{2.6}$$

Comparînd relațiile (2.6) și 2.2) se obține valoarea teoretică a constantei lui *Rydberg*,

$$R_t=109\ 737{,}3\ \text{cm}^{-1} \tag{2.7}$$

Neconcordanța dintre valorile teoretice și cele experimentale ale constantei lui *Rydberg* se datorește faptului că s-a presupus mișcarea electronului în jurul nucleului considerat în repaus. In realitate, atît nucleul cît și electronul se rotesc în jurul centrului lor de masă. Ținînd seama de masa redusă electron-nucleu se obține:

$$m_r=\frac{m_0M}{m_0+M}=\frac{m_0}{1+\frac{m_0}{M}} \quad \text{și} \quad R_H=\frac{e^4}{8\varepsilon_0^2h^3c}\cdot\frac{m_0}{1+\frac{m_0}{M}}=109\ 737{,}3\cdot\frac{1}{1+\frac{1}{1\ 849}}=$$

$$=109\ 677{,}76\ \text{cm}^{-1} \tag{2.8}$$

Este important de subliniat faptul că valoarea constantei lui *Rydberg* R_H depinde nu numai de masa m_0 a electronului, ci și de masa M a nucleului, deoarece pe baza acestei dependințe a fost descoperit hidrogenul greu (deuteriul).

Succesele teoriei lui *Bohr* constau în calcularea lungimii de undă a liniilor spectrale, în calcularea constantei lui *Rydberg* și în modul deosebit de intuitiv în care interpretează structura atomului și spectrele.

Teoria lui *Bohr* are însă neajunsuri fundamentale. Întîi, teoria lui *Bohr* are caracter semiclasic în sensul că impune o cuantificare a momentului cinetic orbital, dar legile de mișcare ale electronului în atom rămîn cele ale mecanicii clasice. Apoi, teoria lui *Bohr* furnizează informații asupra lungimii de undă a liniilor spectrale, neputînd prezice nimic asupra intensității acestor linii. În sfîrșit, pentru atomi mai grei, chiar pentru heliu, teoria lui *Bohr* este total neaplicabilă. Din aceste motive ea trebuie privită ca o etapă de tranziție de la teoria clasică la mecanica cuantică.

În scopul acordării modelului atomic *Bohr* cu descoperirile ulterioare din fizică și anume cu structura de multipleți a spectrelor atomilor mai grei, cu efectul *Zeemann*, și cu rezultatele experiențelor Stern și Gerlach, modelul *Bohr* a fost perfecționat prin introducerea a încă 3 numere cuantice notate cu l, m_l și m_s.

Sommerfeld, admițînd mișcarea electronului pe o elipsă (cu nucleul într-unul din focare), introduce numărul cuantic secundar l, care redă scindarea unui nivel energetic în mai multe subnivele apropiate între ele. Pentru un număr cuantic n, există mai multe orbite eliptice cu excentricități diferite. Astfel, valoarea numărului cuantic l, decisă de o condiție de cuantificare a momentului cinetic orbital $p=mvr=l\frac{h}{2\pi}$, va fi de $l=0, 1, 2 \ldots (n-1)$. Pentru un nivel pot exista $2l+1$ subnivele dintre care $2l$ sînt eliptice, un subnivel fiind circular. Fiecare subnivel se notează cu un simbol împrumutat din spectroscopie.

$l=0$ simbol s (sharp) $\quad l=2$ simbol d (difus)

$l=1$ simbol p (principal) $\quad l=3$ simbol f (fundamental)

În mișcarea sa pe orbită circulară sau eliptică, electronul este echivalent cu o buclă (foiță) de curent electric de intensitate

$$i=-\frac{e}{T} \tag{2.9}$$

unde T este perioada de rotație a electronului pe orbită. O buclă de curent electric este caracterizată printr-un *moment magnetic* μ:

$$\mu = iS = -\frac{e}{T} S \tag{2.10}$$

Aria elipsei poate fi calculată cu formula:

$$S = \frac{1}{2}\int_0^{2\pi} r^2 \mathrm{d}\varphi \tag{2.11}$$

Momentul cinetic orbital p_φ se conservă și deci se poate scrie:

$$p_\varphi = m_0 r^2 \varphi = m_0 r^2 \frac{\partial\varphi}{\partial t} \quad \text{sau } r^2 \vartheta\varphi = \frac{p_\varphi}{m_0} \mathrm{d}t \tag{2.12}$$

În acest fel aria elipsei este:

$$S = \frac{1}{2}\frac{p_\varphi}{m_0}\int_0^T \mathrm{d}t = \frac{1}{2}\frac{p_\varphi}{m_0} T \tag{2.13}$$

Înlocuind cu S aria din (2.13) în (2.10) se obține:

$$\mu = -\frac{e}{T}\frac{1}{2}\frac{p_\varphi}{m_0} T = -\frac{e}{2m_0} p_\varphi \tag{2.14}$$

Valorile momentului cinetic orbital p_φ fiind cuantificate, rezultă că și momentul magnetic generat de mișcarea orbitală a electronului va putea lua numai valori discrete:

$$\mu = -\frac{eh}{4\pi m_0} l \tag{2.15}$$

În acest fel, în teoria *Bohr—Sommerfeld,* se obține că momentul magnetic orbital este un multiplu întreg al unei mărimi elementare cunoscută sub denumirea de *magneton Bohr—Procopiu**.

$$\mu_0 = \frac{eh}{4\pi m_0} \tag{2.16}$$

Datorită prezenței momentului magnetic orbital, atomul aflat într-un cîmp magnetic extern, orientat paralel cu axa *Oz,* va avea o energie suplimentară:

$$E_p = \vec{\mu}\vec{B} = \mu B \cos\alpha \tag{2.17}$$

unde B este inducția cîmpului magnetic.

---

* *Ștefan Procopiu* (1890—1972) profesor de fizică la Universitatea din Iași a introdus în același timp (1913) cu *Bohr* și independent de acesta unitatea de moment magnetic atomic *(magneton Bohr-Procopiu)* calculînd, cel dintîi, valoarea acesteia.

Unghiul α poate avea numai valori discrete, astfel încît este satisfăcută condiția

$$\cos \alpha = \frac{m_l}{l} \tag{2.18}$$

unde m_l este numărul cuantic magnetic orbital și poate lua valori de la $-l \dots 0 \dots +l$ (deoarece cos α variază doar de la -1 la $+1$), deci $2l+1$ valori discrete, $2l+1$ subnivele din care $2l$ sînt eliptice, iar una este circulară.

Experiențele fundamentale efectuate de Stern și Gerlach puteau fi interpretate satisfăcător dacă se admite ca pentru descrierea mișcării electronului nu sînt suficiente coordonatele spațiului și timpului, ci trebuie introdusă încă o variabilă denumită *spin*, ce nu are echivalent în fizica clasică.

Numărul cuantic de spin s, introdus de Uhlenbeck și Goudsmit pentru a explica experiențele *Stern și Gerlach* ia doar două valori $+\frac{1}{2}$ și $-\frac{1}{2}$, cu un moment cinetic: $p = s\frac{h}{2\pi}$.

Imaginea dată inițial spinului a fost în legătură cu o presupusă mișcare a electronului în jurul unei axe proprii — modelul planetar al atomului mergînd deci mai departe cu analogiile față de sistemul solar. Curînd însă s-a renunțat la această imagine care s-a dovedit a fi eronată, căci dacă mișcarea de spin ar fi o rotație mecanică cu moment cinetic $p = s\frac{h}{2\pi}$, atunci viteza unui punct de pe ecuatorul electronului rotitor ar fi de 300 ori mai mare decît viteza luminii.

Este unanim recunoscut astăzi că spinul este o proprietate intrinsecă, specifică microparticulelor, fără corespondență în fizica clasică și el redă faptul că spre deosebire de coordonatele de spațiu și timp ale unei funcții care pot varia continuu, variabila de spin nu poate lua decît anumite valori, în cazul electronilor două valori opuse $+\frac{1}{2}$ și $-\frac{1}{2}$.

Am văzut că în mișcarea sa în jurul nucleului, electronul posedă un moment magnetic μ care poate lua valori discrete de la $-l \dots 0 \dots +l$.

Momentul magnetic orbital este deci tot o mărime cuantificată, putînd lua valori întregi ale magnetonului *Bohr—Procopiu* (relația 2.16)

$$\mu_l = \mu_0\sqrt{l(l+1)} \tag{2.19}$$

cu $\mu_0 = 9{,}275 \cdot 10^{-24}$ Am^2. Direcția vectorului momentului magnetic orbital este aceeași cu direcția momentului cinetic orbital (axa de rotație a electronului ce trece prin focarul elipsei).

Al doilea moment magnetic al electronului este cel de spin, cuantificat și el:

$$\mu_s = g \cdot s\mu_0 \tag{2.20}$$

unde g este factorul giromagnetic sau factorul lui *Landé* și exprimă raportul dintre momentul magnetic și momentul cinetic corespunzător. Pentru atomul de hidrogen $g \approx 2$, deci $\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)}$.

Momentele magnetice ale electronului interacționează între ele, iar vectorii ce le reprezintă se compun după regula paralelogramului, rezultînd momentul magnetic total al electronului μ_j:

$$\mu_j = \mu_l + \mu_s \tag{2.21}$$

$$\mu_j = 2\sqrt{j(j+1)}$$

Momentul magnetic total este caracterizat de un nou număr cuantic, j, denumit *număr cuantic intern*, rezultat din compunerea vectorială a lui l cu s, luîndu-se orientarea paralelă sau antiparalelă a vectorului s față de l:

$$j = l \mp s \tag{2.22}$$

Numărul cuantic intern j caracterizează comportarea magnetică a atomului și are un rol important în definirea termenilor spectrali ai unui atom.

Acceptarea unanimă a numărului cuantic de spin și a valorilor sale a constituit ultimul pas în adaptarea și în corelarea modelului planetar *Bohr—Sommerfeld* cu faptele experimentale, dar a reprezentat și primul pas într-o altă idee, care abandonează mecanica clasică devenită acum incapabilă să mai fie aplicată atomului, tocmai datorită faptului că a acceptat spinul drept proprietate fundamentală a microparticulelor. În acest mod a fost necesar să se imagineze o nouă mecanică.

2.1.2. MODELUL ATOMIC ONDULATORIU (DE BROGLIE, SCHRÖDINGER—HEISENBERG)

Redarea lumii microparticulelor a făcut necesară apariția mecanicii ondulatorii, fundamentată în 1924 de Louis de Broglie [2] și dezvoltată ulterior de numeroși fizicieni, contribuția cea mai importantă aducînd-o Heisenberg și Schrödinger.

Intuind caracterul corpuscular-ondulatoriu al fotonilor și căutînd o altă cale de a ajunge la cuantificarea energiei atomilor, de Broglie extinde noțiunea de dualitate corpuscul—undă la particule materiale atomice sau subatomice, de mase foarte mici m și de viteze foarte mari v, apropiate de viteza luminii. Se consideră că la fel ca și în cazul fotonilor, unui grup de *microparticule animat de viteza v îi este asociată o undă pilot a cărei lungime de undă λ se calculează după relația:*

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \tag{2.23}$$

unde h este constanta de acțiune a lui *Planck*.

Relația (2.23) se deduce pornind de la relațiile fundamentale $E = h\nu$ și $E = mv^2$, de unde egalîndu-se, se obține:

$$h\nu = mv^2; \quad \frac{h\nu}{v} = mv \quad \text{și} \quad \frac{\nu}{v} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{deci} \quad \lambda = \frac{h}{mv}$$

Postulatul întîi al lui *Bohr* rezultă simplu din formula (2.23), admițînd că orbitele staționare corespund existenței undelor *de Broglie* staționare asociate electronilor. Se știe din acustică faptul că formarea undelor staționare pe corzi dublu încastrate impune ca lungimea de undă λ să se cuprindă de un număr întreg de ori, n, în lungimea corzii (în cazul orbitei în $2\pi r$):

$$2\pi r = n\lambda = n\frac{h}{p} = n\frac{h}{m_0 v} \quad \text{sau} \quad m_0 v r = n\frac{h}{2\pi} \tag{2.24}$$

Confirmarea ipotezei lui *de Broglie* a fost strălucit efectuată de către Davisson și Germer [3] în 1927, prin experiențe de difracție a electronilor, comparativ cu difracția razelor X.

A doua idee esențială care deosebește fundamental comportarea microparticulelor de obiectivele mari a fost emisă de Werner K. Heisenberg (1927) [4] care a arătat că pentru toate perechile de variabile canonice conjugate,

$$x,\ p_x;\ y,\ p_y;\ z,\ p_z;\ \frac{i}{c}E;\ ict, \tag{2.25}$$

sînt valabile relațiile de incertitudine:

$$\begin{array}{ll} \Delta x \cdot \Delta p_x \geqslant h & \Delta z \cdot \Delta p_z \geqslant h \\ \Delta y \cdot \Delta p_y \geqslant h & \Delta E \cdot \Delta t \geqslant h \end{array} \tag{2.26}$$

Relațiile (2.26) reflectă o lege generală a naturii, avînd caracter universal, în sensul că se referă la orice tip de obiect sau de interacțiune.

Pe de o parte, comportarea microparticulelor prezintă caracteristici specifice proceselor ondulatorii, iar pe de altă parte microparticulele nu pot fi caracterizațe prin traiectorii. Din relațiile (2.26) rezultă că dacă poziția x a unei microparticule este foarte exact determinată, $\Delta x=0$, atunci impulsul p_x și respectiv viteza v_x pentru această microparticulă nu mai au valori determinate, $\Delta p_x=\infty$, $\Delta v_x=\infty$. O precizie prea mare în determinarea impulsului ar duce la o totală nesiguranță în determinarea poziției microparticulei.

Descrierea mișcărilor unei microparticule trebuie să se bazeze pe reprezentări principal deosebite de reprezentările mecanicii clasice.

De asemenea, energia unui sistem cuantic este cu atît mai nedeterminată cu cît timpul de viață Δt al sistemului este mai scurt. Starea unui sistem cuantic poate fi caracterizată numai printr-un grup anume de mărimi fizice care sînt concomitent măsurabile și care formează un ansamblu complet sau observabilele corespunzătoare. Observabilele au proprietatea că sînt concomitent măsurabile, iar dacă ele au valori determinate pentru o stare dată a sistemului cuantic, atunci nici o altă mărime fizică, ce nu este o funcție numai de observabilele considerate, nu poate avea valori determinate în starea respectivă.

Schimbarea radicală a reprezentărilor fizice în mecanica cuantică implică o schimbare tot atît de radicală a aparatului matematic utilizat.

Aparatul matematic cel mai utilizat astăzi și care a dat naștere mecanicii cuantice ondulatorii este cel propus de Schrödinger (1926) [5] și anume, se impune ca observabilele să fie valori proprii ale unui operator diferențial, ai cărui coeficienți depind de niște parametri (menționăm că Heisenberg (1925) a utilizat ecuații cu coeficienți ce depind de parametri, punînd bazele mecanicii cuantice matriceale).

Notîndu-se prin q ansamblul coordonatelor spațiale x, y, z ale sistemului, iar prin dq elementul de volum în spațiul configurației pentru sistemul considerat: $dq = dv = dx\,dy\,dz$.

Descrierea unei stări în mecanica cuantică înseamnă cunoașterea probabilității ca prin efectuarea unor măsurători să se obțină anumite valori ale coordonatelor.

Mecanica cuantică emite unele postulate a căror acceptare unanimă se explică prin valabilitatea rezultatelor obținute și concordanța lor cu faptele experimentale [6].

— Starea unui microsistem este descrisă de o funcție complexă de undă $\psi(q)$. Mărimea

$$dP = \psi^*(q)\psi(q)\,dq = |\psi(q)|^2\,dq \tag{2.27}$$

reprezintă probabilitatea ca prin efectuarea unor măsurători să se obțină valorile coordonatelor q din elementul de volum dq.

Suma probabilităților pentru toate valorile posibile ale coordonatelor q trebuie să fie egală cu unitatea.

$$\int |\psi(q)|^2\,dq = 1 \tag{2.28}$$

Cu alte cuvinte sistemul protoni—electroni există cert între $-\infty$ și $+\infty$ și aceasta este condiția de normare a funcției ψ.

Dacă într-o stare a sistemului descrisă de $\psi_1(q)$ mărimea fizică oarecare F are cu certitudine valoarea f_1, iar în starea descrisă de $\psi_2(q)$ valoarea f_2, se afirmă ca funcția de undă

$$\psi(q) = c_1\psi_1(q) + c_2\psi_2(q) \tag{2.29}$$

descrie o stare a microsistemului în care mărimea F ia valoarea f_1 sau f_2. Această afirmație reprezintă principiul superpoziției în mecanica cuantică.

Din principiul superpoziției rezultă că ecuația pe care o satisface ψ trebuie să fie liniară.

— Fiecărei mărimi fizice F i se asociază un operator linear $\widehat{F}$. Operatorului $\widehat{F}$, i se asociază ecuația:

$$\widehat{F}\psi = f(\psi) \tag{2.30}$$

Deoarece $|\psi(q)|^2$ reprezintă densitatea de probabilitate ca microparticula să se găsească într-un punct oarecare din spațiu (2.23), se impune ca ψ să satisfacă următoarele condiții standard: 1 — să fie univocă; 2 — să fie continuă; 3 — să fie finită; 4 — să aibă derivatele de ordinul întîi în raport cu variabilele spațiale, continue și finite. Din impunerea

acestor condiții se constată că ecuația (2.30) nu are soluții pentru toate valorile parametrului f, ci numai anumite valori, denumite *valori proprii ale operatorului* $\hat{F}$ și care se numesc *funcții proprii ale operatorului* $\hat{F}$. Dacă pentru o valoare proprie f corespunde o singură funcție proprie, starea cuantică respectivă este nedegenerată, iar dacă unei valori îi corespund mai multe funcții proprii, starea este degenerată.

Printr-o măsurare a mărimii fizice F se obține doar o valoare f a operatorului $\hat{F}$. Ansamblul valorilor proprii f formează spectrul operatorului $\hat{F}$. Dacă spectrul constă dintr-o mulțime numărabilă $f_1, f_2 \dots f_n, \dots$ se spune că *spectrul este discret*, iar dacă spectrul constă dintr-o mulțime nenumărabilă de valori, *spectrul este continuu*. Dacă spectrul este discret putem numerota atît valorile proprii cît și funcțiile proprii operatorului $\hat{F}$:

$$\begin{matrix} f_1, f_2, f_3, \dots f_m \\ \psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots \psi_m \end{matrix} \tag{2.31}$$

Ansamblul funcțiilor proprii lui $\hat{F}$ asociat unei mărimi fizice F formează un *sistem complex*, în sensul că orice funcție continuă ψ poate fi dezvoltată după funcțiile proprii operatorului respectiv:

$$\psi = \sum_{n=1}^{m} c_n \psi_n \tag{2.32}$$

unde c_n sînt constante, complexe.

— Cînd pe microsistemul aflat în starea caracterizată de ψ se efectuează măsurători pentru stabilirea mărimii fizice F, atunci probabilitatea obținerii valorii proprii f_n este egală cu pătratul modulului coeficientului c_n, deoarece funcția ψ este normată. De aici rezultă:

$$\sum_{n=1}^{m} |c_n|^2 = 1 \tag{2.33}$$

Dacă în (2.32) $c_n = 0$ cu excepția unui singur coeficient $n = k$, prin efectuarea de măsurări asupra mărimii fizice F se obține de fiecare dată valoarea f_k. Deci ψ_n reprezintă funcția de undă proprie sistemului în care mărimea F are o valoare determinată egală cu f_n.

Dacă (2.32) conține mai mulți termeni, mărimea F nu are în starea descrisă de ψ valori determinate. Prin efectuarea de măsurători se obține fiecare din valoarea $f_1, f_2, \dots f_n$ cu probabilitatea corespunzătoare $|c_1|^2$, $|c_2|^2 \dots |c_n|^2$. Efectuînd un număr suficient de mare N de măsurători, media valorilor pentru F este:

$$\langle f \rangle = \sum_{n=1}^{m} f_n |c_n|^2 \tag{2.34}$$

— Pentru un microsistem aflat în starea descrisă de funcția de undă ψ (2.32), valoarea medie a mărimii fizice F este dată de formula:

$$<f>=\int \psi^* \widehat{F} \psi dq \tag{2.35}$$

Potrivit formulei (2.27) se poate obține valoarea medie pentru ansamblul coordonatelor spațiale:

$$<q>=\int q|\psi(q)|^2 dq=\int \psi^* d\psi dq \tag{2.36}$$

Comparînd (2.35) cu (2.36) se obține că operatorii asociați coordonatelor spațiale sînt însăși coordonatele respective:

$$\widehat{q}\equiv q;\ \widehat{x}\equiv x;\ \widehat{y}\equiv y;\ \widehat{z}\equiv z \tag{2.37}$$

în acest caz se lucrează în reprezentarea în coordonate.

— Relațiile dintre operatorii asociați diferitelor mărimi fizice sînt aceleași cu relațiile stabilite în mecanica clasică între mărimile fizice respective.

— Din superpoziția stărilor rezultă că operatorii asociați mărimilor fizice trebuie să fie liniari. Dar mărimile fizice sînt reale și deci unei mărimi fizice reale i se poate asocia un operator liniar ale cărui valori proprii sînt mărimile reale. În acest sens se utilizează o anumită clasă de operatori, și anume *operatori liniari hermitici* (sau autoadjuncți).

Un operator oarecare O liniar, se numește *hermitic* (sau autoadjunct) dacă este satisfăcută egalitatea:

$$\int \psi^* \widehat{O} \Phi dq=\int \Phi O^+ \psi^* dq \tag{2.38}$$

unde integrala se extinde asupra întregului domeniu de variație a ansamblului variabilelor q, iar Φ și ψ sînt două funcții arbitrare de variabile q, asupra cărora se impun condițiile să fie integrabile și să aibă derivatele nule pe frontiera domeniului de integrare.

Operatorul O^+ este conjugatul hermitic (adjunct) al operatorului $\widehat{O}$.

Prin asocierea mărimilor fizice unor operatori hermitici se realizează următoarele deziderate:

1) toate valorile proprii ecuațiilor de forma (2.30) sînt reale;
2) valorile medii ale mărimilor fizice pentru un microsistem caracterizat de funcția de undă (2.32) sînt reale;
3) funcțiile proprii operatorilor hermitici sînt ortogonale, putînd fi normate.

$$\int \psi^*_m \psi_n dq=\delta_{mn}=\begin{cases}1, \text{ pentru } m=n\\ 0, \text{ pentru } m\neq n\end{cases} \tag{2.39}$$

Valoarea zero indică faptul că o particulă nu se poate găsi simultan în două stări energetice diferite ψ_m și ψ_n;

4) coeficienții c_n din dezvoltarea (2.32) se calculează cu:

$$c_n=\int\psi_n^*\psi dq \tag{2.40}$$

unde ψ^* reprezintă valoarea conjugată a lui ψ.

— O problemă fundamentală a mecanicii cuantice constă în stabilirea ansamblului complet, adică a mărimilor fizice care pot avea valori determinate într-o stare dată a microsistemului. Condiția aceasta este ca operatorul C denumit *comutatorul operatorilor* $\hat{A}$ și $\hat{B}$ să fie zero:

$$\hat{C}=\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}$$

$$(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A})\psi_n=0 \tag{2.41}$$

Așadar condiția ca două mărimi fizice oarecare A și B să poată avea întotdeauna, simultan, valori definite, este deci ca operatorul $\hat{C}$ să fie zero. Dacă comutatorul operatorilor $\hat{A}$ și $\hat{B}$, anume $\hat{C}\neq 0$, mărimile fizice A și B nu au simultan valori bine definite.

Deci, informația maximă asupra stării unui sistem cuantic este dată de mulțimea valorilor proprii ale tuturor observabilelor $\hat{A}$, $\hat{B}$, $\hat{C}$... care formează un sistem complet de observabile comutative.

Din punctul de vedere al mecanicii cuantice, starea unui sistem de microparticule este descrisă complet de funcția de undă corespunzătoare.

E. Shrödinger (1926) a arătat că $\psi(x, y, z)$ pentru o microparticulă aflată într-un cîmp de forțe, caracterizat prin energia potențială $E_p(x, y, z, t)$ satisface ecuația diferențială cu derivate parțiale [4]:

$$\frac{-\hbar^2}{2m_0}\Delta\psi(x, y, z, t)+E_p(x, y, z, t)\psi(x, y, z, t)=i\hbar\frac{\partial\psi(x, y, z, t)}{\partial t} \tag{2.42}$$

unde m_0 este masa de repaus a microparticulei, iar Δ este operatorul *Laplace*.

$$\Delta=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{2.43}$$

Ecuația *Schrödinger* trebuie privită ca un postulat fundamental al mecanicii cuantice, justificat de concordanța cu experiența.

Dacă sistemul nu depinde explicit de timp, funcția de undă ψ poate fi scrisă sub forma:

$$\psi(x, y, z, t)=\psi(x, y, z)\psi(t) \tag{2.44}$$

Introducînd (2.44) în (2.42) se ajunge la separarea variabilelor:

$$\frac{1}{\psi(x, y, z)}\left[\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta\psi(x, y, z)+E_p\psi(x, y, z)\right]=\frac{i\hbar}{\varphi(t)}\frac{\partial\varphi t}{\partial t} \tag{2.45}$$

Constanta de separare a variabilelor este o energie (din considerente dimensionale) și cum energia se conservă, constanta se consideră ca energia totală E. Astfel, din (2.45) rezultă două ecuații diferențiale:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta\psi(x, y, z)+E_p\psi(x, y, z)=E\psi(x, y, z) \tag{2.46}$$

și

$$\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t}+\frac{i}{\hbar}E\varphi(t)=0 \tag{2.47}$$

Soluţia ultimei ecuaţii este

$$\varphi(t)=C\cdot \exp.^{(-i/\hbar)\cdot E_t} \tag{2.48}$$

unde C este o constantă. Deci independent de timp

$$\psi(x, y, z, t)=\psi(x, y, z,)\cdot \exp.^{(-i/\hbar)\cdot E_t} \tag{2.49}$$

iar densitatea de probabilitate nu depinde de timp:

$$\rho=\frac{dP}{dq}=|\psi(x, y, z, t)|^2=|\psi(x, y, z)|^2 \tag{2.50}$$

Stările cuantice descrise de (2.50) se numesc *stări cuantice staţionare*. Funcţia de undă (2.48) pentru o stare staţionară a sistemului se află prin stabilirea funcţiilor proprii ale ecuaţiei *Schrödinger* staţionare (2.50).

Am văzut că fiecărei mărimi fizice F i se asociază un operator liniar, hermitic, $\widehat{F}$, iar ecuaţia generală a mecanicii cuantice este de forma $\widehat{F}(\psi)=f(\psi)$. Pe de altă parte ecuaţia *Schrödinger* atemporală (2.46) se mai poate scrie sub forma:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2+E_p\right)\psi(x, y, z)=E\psi(x, y, z) \tag{2.51}$$

Din aceste ultime două ecuaţii concludem că operatorul din paranteză este *operatorul energiei totale* (operator *Hamilton* sau *Hamiltonianul*) $\widehat{\mathbf{H}}$:

$$\widehat{\mathbf{H}}=-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2+E_p \tag{2.52}$$

Energia totală a sistemului H este suma dintre energia cinetică şi energia potenţială $2H=E_d+E_p$. Potrivit postulatului f, relaţiile dintre operatori sînt identice cu relaţiile corespunzătoare dintre mărimile fizice cărora li se asociază operatorii respectivi, deci:

$$\widehat{\mathbf{H}}=\widehat{E}_c+\widehat{E}_p=-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2+E_p \tag{2.53}$$

Operatorul energiei potenţiale E_p este însăşi funcţia $E_p(x, y, z, t)$, deci operatorul energiei cinetice este:

$$\widehat{E}_o=-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2 \tag{2.54}$$

Comparînd relaţia (2.54) cu relaţia clasică, nerelativistă, dintre energia cinetică şi impuls $E_c=\vec{p}^2/2m_0$, obţinem operatorul asociat impulsului $\vec{p}$.

$$\widehat{\vec{p}}=-i\hbar\nabla \tag{2.55}$$

Operatorii asociați componentelor p_x, p_y, p_z ale impulsului $\vec{p}$ sînt:

$$\widehat{p}_x=i\hbar\frac{\partial}{\partial_x}\,;\ \widehat{p}_y=i\hbar\frac{\partial}{\partial_y}\,;\ \widehat{p}_z=i\hbar\frac{\partial}{\partial_z} \tag{2.56}$$

Cu ajutorul operatorului hamiltonian (2.46) se va scrie ecuația *Schrödinger* temporală sub forma

$$\widehat{\mathbf{H}}\psi(x, y, z, t)=i\hbar\frac{\partial\psi(x, y, z, t)}{\partial t} \tag{2.57}$$

Un caz particular interesant îl reprezintă identitatea a doi electroni din sistemul de n particule. În acest caz $\psi=\psi(1, 2, \ldots n)$. Inversînd două particule oarecare 1 cu 2 se obține o nouă funcție de undă $\psi=\psi(2, 1, \ldots n)$. Cum din punct de vedere fizic sistemul rămîne neschimbat, atunci și pătratele modulelor funcțiilor de undă vor fi identice:

$$\begin{gathered}|\psi(1, 2, \ldots n)|^2=|\psi(2, 1, \ldots n)|^2\\ \text{și } \psi(2, 1, \ldots n)=p\psi(1, 2, \ldots n)\end{gathered} \tag{2.58}$$

unde p este un număr cu modul 1. Efectul inversării a două particule este multiplicarea funcției de undă cu un număr p. Efectuînd încă o dată inversarea a doi electroni sistemul rămîne, fizic, neschimbat și se obține

$$p\psi(2, 1, \ldots n) \text{ respectiv } p^2\psi(1, 2, \ldots n) \tag{2.59}$$

care este identic cu funcția $\psi(1, 2, \ldots n)$ de la care s-a plecat. Se deduce că $p^2=1$ adică $p=\pm1$.

Funcția de undă se va numi *simetrică* dacă rămîne neschimbată la inversarea a două particule între ele și se va numi *antisimetrică* dacă își schimbă sensul. În cazul electronilor, determinările experimentale pentru ansamblul proprietăților arată că funcția de undă este *antisimetrică*.

Deși funcția de undă nu posedă o semnificație fizică (deoarece conține termeni imaginari), pătratul modulului său reprezintă o densitate de probabilitate reală în spațiu și timp.

Structura atomului de hidrogen. Atomul de hidrogen, cel mai simplu atom, este alcătuit dintr-un electron cu sarcina electrică $-e$, ce se mișcă în cîmpul coulombian al nucleului încărcat cu sarcină electrică $+e$. Energia potențială a sistemului electron-nucleu este:

$$E_p=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}=-\frac{q_e^2}{r} \tag{2.60}$$

în care s-a notat, pentru simplificare $e^2/4\pi\varepsilon_0=q^2$. Asemănător cu atomul de hidrogen se pot trata și alți atomi sau ioni care posedă tot un electron dar în nucleu se găsesc Z_e protoni (de exemplu ionii de He^+) și care se numesc *atomi hidrogenoizi*. Energia potențială a acestora va fi:

$$E_p=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}=-\frac{Zq_e^2}{r} \tag{2.61}$$

Se face aproximația că nucleul este fix și este ales drept originea axelor de coordonate. Mișcarea nucleului, cu o masă de 1836 ori mai mare ca a electronului, poate fi neglijată, deoarece se realizează într-un spațiu mult mai mic față de spațiul în care se mișcă electronul. Demonstrația laborioasă realizată de B o r n și O p p e n h e i m e r poate fi redată prin următorul raționament:

— Se consideră un sistem format dintr-un nucleu de masă M și un electron de masă m. Energiile cinetice ale celor două particule sînt $\frac{Mv^2}{2}$ și $\frac{mv^2}{2}$ și ele sînt egale, energia fiind echivalent repartizată. Lungimile de undă corespunzătoare vor fi $\Lambda = h/MV$ pentru nucleu și $\lambda = h/mV$ pentru electron. Calculînd „volumul" ocupat de o particulă obținem, datorită omogenității, că el este proporțional cu Λ^3, deci:

$$\left(\frac{\Lambda}{\lambda}\right)^3 = \left(\frac{m}{M}\right)^{3/2}$$

În cazul protonului acest raport este de 1 : 78 000 adică protonul este de 78 000 ori mai localizat decît electronul. La carbon localizarea este mai mare, atingînd 1 : 3 300 000.

Cu această aproximare și ținînd seamă de energia potențială (2.61), ecuația *Schrödinger* pentru atomi hidrogenoizi devine:

$$\Delta\psi = \frac{2m_0}{h}\left(E + \frac{Zq_e^2}{r}\right)\psi = 0 \tag{2.62}$$

Cînd $Z=1$ avem ecuația *Schrödinger* pentru atomul de hidrogen. Ecuațiile de forma (2.62) se pot integra. Soluțiile obținute poartă denumirea de

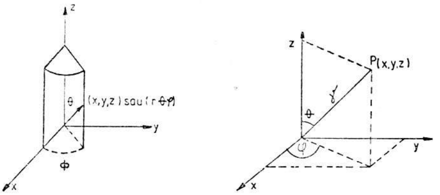


Fig. 2.1. Corespondența dintre coordonate sferice și carteziene.

funcții de undă orbitale sau simplu *orbitali atomici, OA*. Orbitalii reprezintă fiecare o stare posibilă a electronului în atom, stare caracterizată printr-o anumită energie și o anumită orientare a momentului cinetic orbital față de o direcție. În fig. 2.1 se redă corespondența dintre coordonatele sferice și carteziene, pentru atomul de hidrogen.

Orbitalii atomici posedă următoarea structură: pentru fiecare strat (caracterizat prin energie egală) există cîte un orbital cu simetrie sferică 1*s*, 2*s*, 3*s*, 4*s* ... Urmează apoi orbitali cu simetrie axială în jurul axelor de coordonate *x*, *y*, *z* și aceștia sînt orbitalii $p: 2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $3p_x$, $3p_y$ etc. Funcțiile orbitale pentru un strat au aceeași componentă radială și se deduc una din alta prin rotirea cu $\pi/2$ în jurul nucleului, admițînd axele de coordonate notate la fiecare, drept axe de simetrie. Începînd cu stratul *M* pentru $n=3$, apar funcții orbitale *d* cu simetrie mai complexă: un orbital $3d_{z^2}$, cu simetrie cilindrică față de axa z, cu planul $z=0$ ca plan de simetrie, un orbital $3d_{x^2-y^2}$ ce posedă doi lobi pozitivi și doi lobi negativi dispuși de-a lungul semiaxelor de coordonate admițînd planul $z=0$

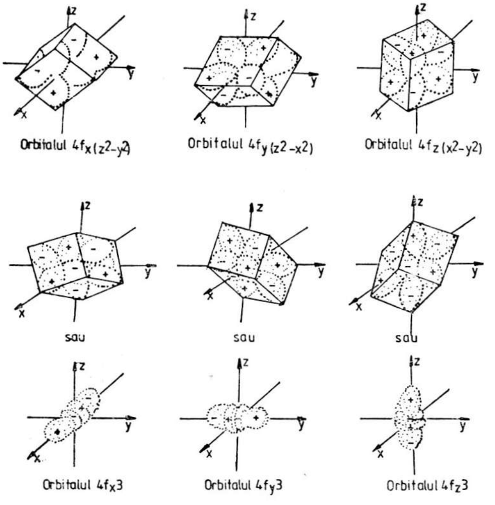


Fig. 2.2. Geometria orbitalilor atomici *f*.

ca plan de simetrie, iar planurile $x=y$ și $x=-y$ ca planuri de antisimetrie; 3 orbitali $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ și $3d_{xz}$ obținuți în ordine din $3d_{x^2-y^2}$ printr-o rotație de $\pi/4$ în jurul axelor de simetrie *z*, *y* și respectiv *z*. Pe stratul *N* cu $n=4$ apar și orbitali 4*f* cu structură mai complicată, redată în fig. 2.2.

Caracteristicile orbitalilor atomici și semnificația numerelor cuantice în mecanica ondulatorie sînt redate în tabelele 2.1 și respectiv 2.2.

Reprezentarea funcțiilor de undă. Am văzut că funcția de undă ψ poate fi urmărită în spațiul cu 3 dimensiuni, dar se întîlnesc în literatură reprezentări bidimensionale, cele mai sugestive și practice fiind:

Tabelul 2.1

Orbitali atomici

Orbital	Funcție de undă orbitală
1 s	$\psi_{100}=(1/\sqrt{\pi})\rho\cdot e^{-Zr/r_0}$
2 s	$\psi_{200}=(1/\sqrt{32\pi})\,\rho\,(2-Zr/r_0)\,e^{-Zr/2r_0}$
2 p_z	$\psi_{210}=(1/\sqrt{32\pi})\,\rho\,r\,e^{-Zr/2r_0}\cos\theta$
2 p_x	$\psi_{211}=(1/\sqrt{32\pi})\,\rho\,r\,e^{-Zr/2r_0}\sin\theta\cos\theta$
2 p_y	$\psi_{21-1}=(1/\sqrt{32\pi})\,\rho\,r\,e^{-Zr/2r_0}\sin\theta\sin\varphi$
3 s	$\psi_{300}=(1/81\sqrt{3\pi})\,\rho\,[27-(18\,Zr/r_0)+2\,Z^2r^2/r_0^2]\,e^{-Zr/3r_0}$
3 p_z	$\psi_{310}=(2/81\sqrt{2\pi})\,\rho\,r\,[6-(Zr/r_0)]\,e^{-Zr/3r_0}\cos\theta$
3 p_x	$\psi_{311}=(2/81\sqrt{2\pi})\,\rho\,r\,[6-(Zr/r_0)]\,e^{-Zr/3r_0}\sin\theta\cos\varphi$
3 p_y	$\psi=_{31-1}(2/81\sqrt{2\pi})\,\rho\,r\,[6-(Zr/r_0)]\,e^{-Zr/3r_0}\sin\theta\sin\varphi$
3 d_{z^2}	$\psi_{320}=(1/81\sqrt{6\pi})\,\rho\,r^2\,e^{-Zr/3r_0}\,(3\cos^2\theta-1)$
3 d_{xy}	$\psi_{321}=(1/81\sqrt{2\pi})\,\rho\,r^2\,e^{-Zr/3r_0}\sin\theta\cos\theta\cos\varphi$
3 d_{yz}	$\psi_{32-1}=(2/81\sqrt{2\pi})\,\rho\,r^2\,e^{-Zr/3r_0}\sin\theta\cos\theta\sin\varphi$
3 $d_{x^2-y^2}$	$\psi_{322}=(1/81\sqrt{2\pi})\,\rho\,r^2\,e^{-Zr/3r_0}\sin^2\theta\cos 2\varphi$
3 d_{xy}	$\psi_{32-2}=(1/81\sqrt{2\pi})\,\rho\,r^2\,e^{-Zr/3r_0}\sin^2\theta\sin 2\varphi$

Tabelul 2.2

Semnificația numerelor cuantice în mecanica ondulatorie

Numere cuantice	Semnificație
n principal	— mărimea relativă (dimensiunea maximă) a orbitalului; — în relație cu energia totală W a electronului pe un orbital; — în relație cu energia totală a tuturor celor n^2 orbitali degenerați dintr-un nivel energetic (strat de electroni); — determină numărul sferelor nodale interioare $(n-l-1)$.
l orbital	— forma spațială a orbitalului (analog elipselor de diferite turtiri); — indică subnivelul $s(l=0)$, $p(l=1)$, $d(l=2)$, $f(l=3)$ care cuprinde orbitalilor caracterizați prin același l; — numărul total al suprafețelor nodale exterioare (planuri nodale); — ordinul degenerării orbitalilor $(2l+1)$ dintr-un subnivel (în absența unui cîmp exterior).
m	— numărul de valori ale lui $m(2l+1)$ indică numărul orbitalilor (după ridicarea degenerării în cîmpul H); — orientarea spațială a orbitalului față de H.
s	— densitatea de sarcină în orbital.

— funcții radiale sau funcții de repartizare radială a probabilității (fig. 2.3) în coordonate carteziene;

— diagrame de contur ale densității electronice (fig. 2.4).

Fiecare mod de reprezentare are avantajele sale. Astfel, coordonatele polare permit sesizarea dependenței repartizării funcției ψ de unghi, extrem de important pentru a înțelege unghiurile dintre valențe în molecule și, de asemenea, semnul funcției în diferite domenii. Nu trebuie uitat însă că nu funcția ψ redă densitatea de probabilitate electronică ci $|\psi|^2$. Din acest punct de vedere sînt mai sugestive reprezentările în coordonate carteziene care redau dependența densității electronice $|\psi|^2$ de rază (fig. 2.5).

Mai practice și mai sugestive sînt însă reprezentările densității electronice prin suprafețe conturate, în care se pot trece și semnele + sau — luate de funcția de undă.

Structura atomilor multielectronici. Pentru atomi cu mai mult decît un electron, ecuația lui *Schrödinger* nu se mai poate integra direct. Aproximările care se efectuează în acest sens au dat naștere la metode diferite: *Hartree—Fock*, *Slater* etc. Reținem modelul propus de Slater [7], care este foarte intuitiv.

Într-un atom cu mai mulţi electroni, fiecare electron se află concomitent sub atracţia nucleului şi sub repulsia tuturor celorlalţi electroni din atom. Se poate însă accepta imaginea că toţi electronii din atom creează un cîmp omogen de simetrie sferică, ca şi cum ar exista un ecran negativ interpus între electron şi nucleul pozitiv. În această accepţiune,

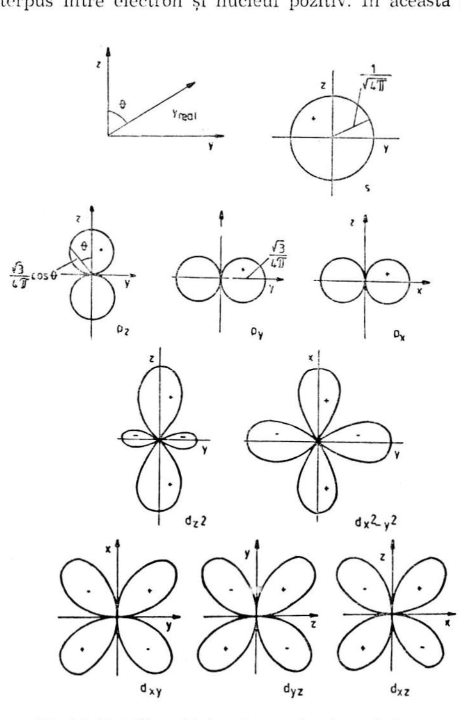


Fig. 2.3. Funcţii unghiulare în coordonate carteziene.

electronul ar fi supus, de către nucleu, unei forţe de atracţie diminuate faţă de cazul în care acest ecran ar lipsi. Cum forţa de atracţie a nucleului depinde de numărul de sarcini pozitive din nucleu, deci de Z, atunci atracţia reală ar fi mai mică decît Z cu un coeficient care să redea ecra-

narea $Z_{efectiv}=Z-\sigma$. Se discută în acest caz de sarcina efectivă, reală, a nucleului Z_{ef}, iar σ poartă denumirea de *constanta de ecranare*.

În această imagine atomul apare format din electroni ce pot fi descriși independent unii de alții, printr-un orbital analog celui obținut pentru hidrogen.

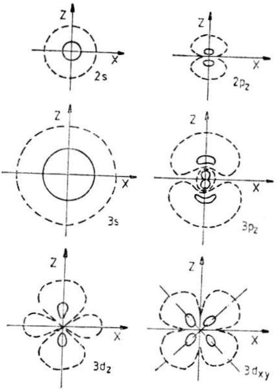


Fig. 2.4. Diagrame de contur ale densității electronice.

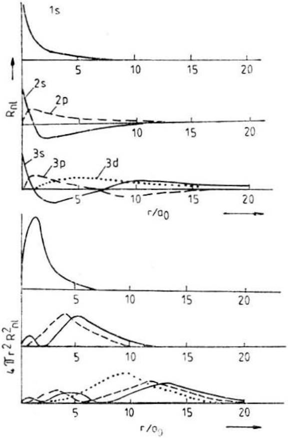


Fig. 2.5. Dependența densității electronice și a funcției de undă de rază.

Tabelul 2.3

Grupe de ecranare

1*s*
2*s* și 2*p*
3*s* și 3*p*
3*d*
4*s* și 4*p*
4*d*
4*f*
5*s* și 5*d*

În funcție de capacitatea lor de ecranare, Slater împarte orbitalii atomici în grupe, prezentate în tabelul 2.3. Valorile constantei de ecranare σ se stabilesc astfel:

— se neglijează contribuția la ecranare a electronilor cu număr cuantic principal mai mare ca cel considerat;

— coeficientul de ecranare al fiecărui electron din același grup de ecranare cu electronul considerat este de 0,35, cu excepția electronilor de 1 *s*, care se ecranează reciproc cu 0,3;

— electronii *s* sau *p* sînt ecranați cu coeficientul 0,85 de fiecare electron din stratul precedent ($n-1$) și cu coeficientul 1 de fiecare electron din straturile mai adînci;

— electronii *d* sau *p* sînt ecranați cu coeficientul 1 de fiecare electron din grupurile de ecranare precedente.

Aplicarea regulilor lui *Slater* la cîțiva atomi este redată în tabelul 2.4.

Tabelul 2.4

Aplicații de calcul ale constantelor de ecranare și a sarcinii nucleare efective

Simbol element	Configurația electronică	Relația de calcul a constantei de ecranare, σ	Sarcina nucleară efectivă $Z_{ef}=Z-\sigma$
19^{K}	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^04s^2$	$\sigma_{3d}=1\cdot8\cdot1=18$ $\sigma_{4d}=8{,}0\cdot0{,}85+10{,}1=16{,}8$	19—18=1 19—16,8=2,2
21^{Sc}	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^14s^2$	$\sigma_{3d}=1\cdot8\cdot1=18$ $\sigma_{4s}=1\cdot0{,}35+9\cdot0{,}85+10\cdot1=18$	21—18=3 21—18=3
23^{V}	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^34s^2$	$\sigma_{3d}=2\cdot0{,}35+18\cdot1=18{,}7$ $\sigma_{4s}=1\cdot0{,}35+11\cdot0{,}85+$ $+10\cdot1=19{,}70$	23—18,7=4,3 23—19,7=3,3

Se constată că, pe măsură ce numărul electronilor este mai mare în atom, se produc inversiuni în ordinea energetică a orbitalilor. Astfel, la potasiu, orbitalul $4s$ este mai sărac în energie ca $3d$. La scandiu, energiile celor doi orbitali $4s$ și $3d$ devin egale, dar începînd cu vanadiul, orbitalii $3d$ devin mai săraci în energie comparativ cu $4s$. Fenomenul acesta este cunoscut sub denumirea de *contracția orbitalilor* și ea este deosebit de puternică la grupurile $4f$ și $5f$, deci la elementele lantanide și actinide, cu foarte importante consecințe asupra proprietăților fizice și chimice ale elementelor cu Z mare (v. cap. metale de tranziție).

Ținînd seama de valoarea constantelor de ecranare, deci de Z_{ef}, se pot calcula energiile orbitalilor, obținîndu-se o schemă în care orbitalii sînt trecuți în ordinea crescîndă a energiei lor și care poartă numele de *configurația electronică a atomilor* (fig. 2.6).

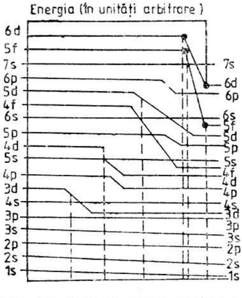


Fig. 2.6. Reprezentarea grafică a contracției orbitalilor atomici.

Ca urmare a acestui fenomen de contracție, pe măsură ce orbitalii d și f se completează, își modifică energia stabilizîndu-se, ajungînd astfel să aparțină nivelului indicat de numărul cuantic principal pe care-l posedă (fig. 2.6.). Există și excepții de la aceste reguli, cele mai des întîlnite fiind în cazul lantanidelor și actinidelor, prin trecerea electronului $(n-1)d$ în orbitalul $(n-2)f$.

În tabelul 2.5 se prezintă configurația electronică a elementelor și simbolul stării fundamentale.

Tabelul 2.5

Configurația electronică și simbolul stării fundamentale ale elementelor

Nr. de ordine, Z	Numele elementului	Configurația electronică	Simbolul stării fundamentale
1.	Hidrogen	$1s^1$	$^2S_{1/2}$
2.	Heliu	$1s^2$=[He]	$^1S_0$
3.	Litiu	[He] $2s^1$	$^2S_{1/2}$
4.	Beriliu	„ $2s^2$	$^1S_0$
5.	Bor	„ $2s^22p^1$	$^2P_{1/2}$
6.	Carbon	„ $2s^22p^2$	$^3P_0$
7.	Nitrogen-Azot	„ $2s^22p^3$	$^4S_{3/2}$
8.	Oxigen	$2s^22p^4$	$^3P_2$
9.	Fluor	„ $2s^22p^5$	$^2P_{3/2}$
10.	Neon	„ $2s^22p^6$=[Ne]	$^1S_0$
11.	Natriu-Sodiu	[Ne] $3s^1$	$^2S_{1/2}$
12.	Magneziu	„ $3s^2$	$^1S_0$
13.	Aluminiu	„ $3s^23p^1$	$^2P_{1/2}$
14.	Siliciu	„ $3s^23p^2$	$^3P_0$
15.	Fosfor	„ $3s^23p^3$	$^4S_{3/2}$
16.	Sulf	„ $3s^23p^4$	$^3P_2$
17.	Clor	„ $3s^23p^5$	$^2P_{3/2}$
18.	Argon	„ $3s^23p^6$=[Ar]	$^1S_0$
19.	Kaliu-Potasiu	[Ar] $4s^1$	$^2S_{1/2}$
20.	Calciu	„ $4s^2$	$^1S_0$
21.	Scandiu	„ $4s^23d^1$	$^2D_{3/2}$
22.	Titan	„ $4s^23d^2$	$^3F_2$
23.	Vanadiu	„ $4s^23d^3$	$^4F_{3/2}$
24.	Crom	[Ar] $4s^13d^5$	$^7S_3$
25.	Mangan	„ $4s^23d^5$	$^6S_{5/2}$
26.	Fier	„ $4s^23d^6$	$^5D_4$
27.	Cobalt	„ $4s^23d^7$	$^4F_{9/2}$
28.	Nichel	„ $4s^23d^8$	$^3F_4$
29.	Cupru	„ $4s^13d^{10}$	$^2S_{1/2}$
30.	Zinc	„ $4s^23d^{10}$	$^1S_0$
31.	Galiu	„ $4s^23d^{10}4p^1$	$^2P_{1/2}$
32.	Germaniu	„ $4s^23d^{10}4p^2$	$^3P_0$
33.	Arsen	„ $4s^23d^{10}4p^3$	$^4S_{3/2}$
34.	Selen	„ $4s^23d^{10}4p^4$	$^3P_2$
35.	Brom	„ $4s^23d^{10}4p^5$	$^2P_{3/2}$
36.	Kripton	„ $4s^23d^{10}4p^6$=[Kr]	$^1S_0$
37.	Rubidiu	[Kr] $5s^1$	$^2S_{1/2}$
38.	Stronțiu	„ $5s^2$	$^1S_0$
39.	Itriu	„ $5s^24d^1$	$^2D_{3/2}$
40.	Zirconiu	„ $5s^24d^2$	$^3F_2$
41.	Niobiu	„ $5s^14d^4$	$^6D_{1/2}$
42.	Molibden	„ $5s^14d^5$	$^7S_3$
43.	Tehnețiu	„ $5s^24d^5$	$^6S_{5/2}$
44.	Ruteniu	„ $5s^14d^7$	$^5F_5$
45.	Rodiu	„ $5s^14d^8$	$^4F_{9/2}$
46.	Paladiu	„ $5s^04d^{10}$	$^1S_0$
47.	Argint	„ $5s^14d^{10}$	$^2S_{1/2}$
48.	Cadmiu	„ $5s^24d^{10}$	$^1S_0$
49.	Indiu	„ $5s^24d^{10}5p^1$	$^2P_{1/2}$
50.	Staniu	„ $5s^24d^{10}5p^2$	$^3P_0$
51.	Stibiu-Antimoniu	„ $5s^24d^{10}5p^3$	$^4S_{3/2}$
52.	Telur	[Kr] $5s^24d^{10}5p^4$	$^3P_2$

Nr. de ordine, Z	Numele elementului	Configurația electronică	Simbolul stării fundamentale
53.	Iod	„ $5s^2 4d^{10} 5p^5$	$^2P_{3/2}$
54.	Xenon	„ $5s^2 4d^{10} 5p^6$=[Xe]	$^1S_0$
55.	Cesiu	[Xe] $6s^1$	$^2S_{1/2}$
56.	Bariu	„ $6s^2$	$^1S_0$
57.	Lantan	„ $6s^2 5d^1$	$^2D_{3/2}$
58.	Ceriu	„ $6s^2 4f^2$	$^3H_4$
59.	Praseodim	„ $6s^2 4f^3$	$^4I_{9/2}$
60.	Neodim	„ $6s^2 4f^4$	$^5I_4$
61.	Prometiu	„ $6s^2 4f^5$	$^6H_{5/2}$
62.	Samariu	„ $6s^2 4f^6$	$^7F_0$
63.	Europiu	„ $6s^2 4f^7$	$^8S_{7/2}$
64.	Gadoliniu	„ $6s^2 4f^7 5d^1$	$^9D_2$
65.	Terbiu	„ $6s^2 4f^9$	$^6H_{15/2}$
66.	Disprosiu	„ $6s^2 4f^{10}$	$^5I_8$
67.	Holmiu	„ $6s^2 4f^{11}$	$^4I_{15/2}$
68.	Erbiu	„ $6s^2 4f^{12}$	$^3H_6$
69.	Tuliu	„ $6s^2 4f^{13}$	$^2F_{7/2}$
70.	Iterbiu	„ $6s^2 4f^{14}$	$^1S_0$
71.	Lutețiu	„ $6s^2 4f^{14} 5d^1$	$^2D_{3/2}$
72.	Hafniu	„ $6s^2 4f^{14} 5d^2$	$^3F_2$
73.	Tantal	„ $6s^2 4f^{14} 5d^3$	$^4F_{3/2}$
74.	Wolfram-Tungsten	„ $6s^2 4f^{14} 5d^4$	$^5D_0$
75.	Reniu	„ $6s^2 4f^{14} 5d^5$	$^6S_{5/2}$
76.	Osmiu	„ $6s^2 4f^{14} 5d^6$	$^5D_4$
77.	Iridiu	„ $6s^2 4f^{14} 5d^7$	$^4F_{9/2}$
78.	Platin	„ $6s^1 4f^{14} 5d^9$	$^3D_3$
79.	Aur	„ $6s^1 4f^{14} 5d^{10}$	$^2S_{1/2}$
80.	Hidrargir-Mercur	„ $6s^2 4f^{14} 5d^{10}$	$^1S_0$
81.	Taliu	„ $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$	$^2P_{1/2}$
82.	Plumb	„ $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$	$^3P_0$
83	Bismut	„ $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$	$^4S_{3/2}$
84.	Poloniu	„ $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^4$	$^3P_2$
85.	Astatiniu	„ $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^5$	$^2P_{3/2}$
86.	Radon	„ $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$=[Rn]	$^1S_0$
87.	Franciu	[Rn] $7s^1$	$^2S_{1/2}$
88.	Radiu	„ $7s^2$	$^1S_0$
89.	Actiniu	„ $7s^2 6d^1$	$^2D_{3/2}$
90.	Toriu	„ $7s^2 6d^2$	$^3F_2$
91.	Protactiniu	„ $7s^2 6d^3$ sau	$^4F_{3/2}$
		„ ($7s^2 6d^1 5f^2$)	$^4K_{11/2}$
92.	Uraniu	„ $7s^2 6d^1 5f^3$	$^5L_6$
93.	Neptuniu	„ $7s^2 6d^1 5f^4$	$^6L_{11/2}$
94.	Plutoniu	„ $7s^2 5f^6$	$^7F_0$
95.	Americiu	„ $7s^2 5f^7$	$^8S_{7/2}$
96.	Curiu	„ $7s^2 6d^1 5f^7$	$^9D_2$
97.	Berkeliu	„ $7s^2 6d^1 5f^8$ sau	$^8H_{17/2}$
		„ ($7s^2 5f^9$)	$^6H_{15/2}$
98.	Californiu	„ $7s^2 5f^{10}$	$^5I_8$
99.	Einsteiniu	„ $7s^2 5f^{11}$	$^4I_{15/2}$
100.	Fermiu	„ $7s^2 5f^{12}$	$^3H_6$
101.	Mendeleeviu	„ $7s^2 5f^{13}$	$^2F_{7/2}$
102.	Nobeliu	„ $7s^2 5f^{14}$	$^1S_0$
103.	Laurențiu	„ $7s^2 6d^1 5f^{14}$	$^2D_{3/2}$
104.	Kurceatoviu-Rutherfordiu	„ $7s^2 6d^2 5f^{14}$	$^3F_2$
105.	Hahniu-Bohriu	„ $7s^2 6d^3 5f^{14}$	$^4F_{3/2}$

Se obișnuiește să se prezinte configurațiile electronice prin simbolul gazului inert anterior elementului, notat în paranteze drepte, urmat de simbolurile subnivelelor în curs de ocupare cu electroni.

Configurația electronică a $Fe=[Ar]3d^6 4s^2$.

Scrierea configurației în acest mod reliefează electronii care participă în principal la proprietățile chimice ale elementului.

2.1.3. MODELUL VECTORIAL AL ATOMULUI

S-a văzut că Slater consideră orbitalii *s* și *p* echivalenți, atribuindu-le aceeași energie. Date experimentale arată că între orbitalii exteriori *s* și *p* ai sodiului există totuși diferență energetică, deoarece se absoarbe lumina echivalentă cu formula lui *Einstein* $E=h\nu$ și anume 2,10 eV (linia galbenă) atunci cînd electronul din orbitalul *s* sare în *p*. (Diferența de energie *s-p* este mică comparativ cu energia totală, astfel încît aproximația lui *Slater* rămîne valabilă).

În stare fundamentală, atomul de carbon posedă doi electroni în 2*s* și doi electroni în 2*p*. Existînd 3 orbitali 2*p*, cei doi electroni se vor putea situa în șase moduri diferite;

$$2p_x^2,\ 2p_y^2,\ 2p_z^2\ ;\ 2p_y 2p_x;\ 2p_y 2p_x;\ 2p_y 2p_z;$$

Primele stări sînt echivalente între ele, de asemenea și ultimile stări. Experiența le pune în evidență pe cale spectrală prin spectroscopia de absorbție atomică. Dacă energia sistemului ar fi fost egală cu suma energiilor fiecărui electron, stările de mai sus s-ar fi confundat. Rezultă că există interacțiuni în atom, de care nu s-a ținut seamă pînă acum și care conduc la noi scindări energetice. În ordinea importanței lor, aceste interacțiuni sînt:

1) forțele electrostatice ale cîmpului central;
2) forțe electrostatice de repulsie dintre electroni;
3) forțe magnetice de cuplare spin-orbită.

Sub influența forțelor (2) se ridică degenerarea nivelelor de energie și acestea se scindează în grupe de nivele de energie denumite *termeni*; sub influența forțelor (3) termenii se scindează mai departe în stări energetice, iar în prezența unui cîmp magnetic în microstări care sînt nedegenerate.

Spre exemplificare se iau acum în considerare interacțiunile coulombiene ale cîmpului central și cele de spin și se stabilesc, pentru atomul de carbon, starea de cea mai joasă și starea de cea mai înaltă energie.

În aproximația *Slater* spinul electronic a fost neglijat, deoarece s-a redus un atom multielectronic la un atom monoelectronic. Ținîndu-se seama acum și de spinul electronic, cei doi electroni din orbitalii *p* ai carbonului se vor putea plasa în 15 moduri diferite, în 15 posibilități. Dintre toate acestea, cele mai probabile vor fi cele ce posedă starea energetică minimă. Calculele mecanic-cuantice demonstrează că 9 posibilități au aceeași energie: ele formează un prim grup, un prim termen. Alte 5 posi-

bilități posedă o energie diferită de primele 9, deci aceste 5 vor forma un nou termen. În sfîrșit o posibilitate diferă de toate celelalte 14 și deci aceasta va forma ea singură al treilea termen (fig. 2.7).

Se obțin astfel 3 termeni denumiți *termeni spectrali*, deoarece aceștia au fost confirmați și pe cale experimentală din spectrele elementelor [8].

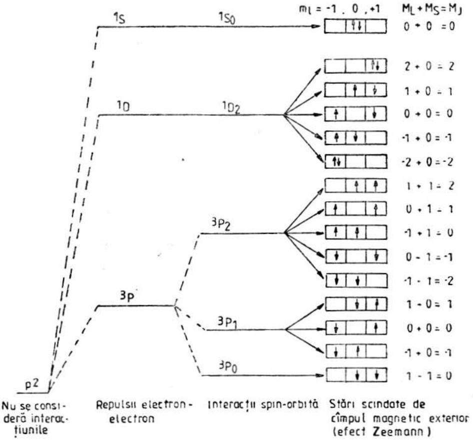


Fig. 2.7. Scindarea treptată a unei configurații p^2. Cifrele din paranteză indică ordinul degenerării.

Lucrările de fizică teoretică descriu matematic și mecanic-cuantic acești 3 termeni. Vom încerca în continuare să prezentăm configurația printr-un model vectorial. Fiecare atom este caracterizat printr-un moment unghiular total, rezultat prin însumarea vectorială a tuturor momentelor individuale ale electronilor. Deci *momentul unghiular și energia ansamblului se găsesc în relație directă.* Cu alte cuvinte energiile de stare ale atomului se vor distinge pe baza momentului lor unghiular. S-a amintit că fiecare electron posedă două momente unghiulare caracteristice: *moment unghiular orbital*, reprezentat pe baza numărului cuantic l și de *momentul unghiular de spin* reprezentat pe baza numărului cuantic de spin s. Suma vectorială a acestora poate conduce la două situații limită:

a) cuplarea vectorială doar a momentelor unghiulare orbitale (l) care va conduce la o rezultantă cu moment unghiular orbital total L, și separat,

cuplarea momentelor unghiulare de spin (s) cu obținerea unui moment unghiular total de spin S.

Momentele totale orbitale L și de spin S se pot însuma acum dînd un moment unghiular al întregului atom J. Cuplajul acesta poartă numele de *cuplaj L-S* sau *cuplaj Russel-Saunders;*

b) însumarea momentelor unghiulare orbitale l, cu cele individuale de spin, s, ceea ce va conduce la un moment unghiular j pentru fiecare electron în parte, iar apoi se însumează acestea pentru toți electronii, obținîndu-se tot un moment unghiular total al întregului atom J. Acesta este cuplajul j-j.

Descrierea stării atomului se va efectua fie prin cuplaj L-S, fie prin j-j. Experimental se constată că schema de cuplaj L-S este mai adecvată pentru elementele ușoare, pînă la brom, iar elementele mai grele sînt tratate după schema j-j. Din punct de vedere fizic, se înțelege că importanța relativă a cuplării spin-orbită pentru fiecare electron crește cu numărul atomic Z.

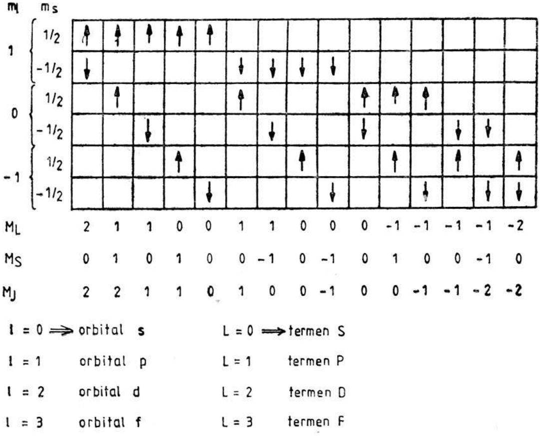


Fig. 2.8. Relații între numerele cuantice, numerele cuantice totale și termenii spectrali.

În figura 2.8 se redă comparativ relația dintre numerele cuantice și termenii spectrali.

Termenii spectrali se notează cu ^{2S+1}L, indicîndu-se în stînga sus multiplicitatea de spin $2S+1$.

Se mai obișnuiește ca în loc de L să se folosească un simbol împrumutat din spectroscopie, același ca la numărul cuantic secundar al electronului, l (fig. 2.8).

Stările energetice se notează cu $2S+1_{Lj}$ adăugîndu-se deci valoarea numărului cuantic intern j. Microstările se notează cu $2J+1$.

Pentru configurația p^2 luată în discuție, dacă se iau în considerare interacțiunile de repulsie electron-electron se obțin 3 termeni ^3P, ^1D și ^1S, iar la considerarea și a interacțiunilor spin-orbită se va obține termenul 1s cu o microstare $^1s_0$ cel ^1D cu 5 microstări $^1D_2$, iar cele 9 microstări ale termenului ^3P vor fi $^3P_2$, $^3P_1$, și $^3P_0$ (fig. 2.7).

Energiile acestor termeni sînt:

^3P=11,230 EeV=—90 859 (cm^{-1}/în medie)

$^1D_1$=9,98 eV=—80 686 cm^{-1}

$^1s_0$=8,56 eV=—69 231 cm^{-1}

Diferențele energetice dintre cei 3 tripleți 3_P sînt mult mai mici:

$^3P_2$=—90 836 cm^{-1}

$^3P_1$=—90 863,6 cm^{-1}

$^3P_0$=—90 878,3 cm^{-1}

Numărul microstărilor din fiecare termen corespunde cu degenerarea orbitală $(2L+1)$ și cu cea de spin $(2S+1)$. La cuplajul spin-orbită rezultă o scindare a microstărilor din fiecare termen în alte seturi de energie diferită, numărul microstărilor în fiecare termen spin-orbită este de $(2J+1)$.

Tranzițiile electronice între acești termeni atomici reprezintă baza spectrelor de emisie atomică și de absorbție atomică.

Starea fundamentală (cea mai stabilă, de minimă energie) corespunzătoare atomului neexcitat se mai poate stabili pe baza regulilor lui *Hund*:

1) Dintre toți termenii unei configurații, starea de energie minimă este aceea care are valoare maximă pentru S. Această regulă își are baza în existența unui număr maxim de electroni neîmperechiați. La carbon această stare ar fi ^3P.

2) La valori egale maxime pentru S la mai mulți termeni, termenul cu energia cea mai mică va fi cel *pentru care L este mai mare.*

3) La o valoare dată pentru S și L, starea fundamentală va *corespunde unei valori minime pentru J* dacă se referă la un substrat aflat *înainte de semicompletare* $(J=L-S)$ și valori maxime a lui J pentru un substrat aflat *după semicompletare* $(J=L+S)$.

La azot, cu configurația electronică $1s^2$, $2s^2p^3$ (valabilă pentru orice configurație np^3, starea fundamentală este reprezentată prin termenul $^4S_{3/2}$. Pentru stabilirea ei este suficientă doar prima regulă a lui *Hund*, deoarece $L=0$ de pe urma M_L=—1, 0 și +1, (cei trei termeni ai azotului sînt ^4S, ^2D, ^2P); spre deosebire de carbon, azotul are starea fundamentală de 4 ori degenerată, orientarea spinilor electronici la semiocuparea stratului p este indiferentă.

Atomul de oxigen are termenul fundamental $^3P_2$. Rezultă că după semiocuparea stratului se adaugă electroni la configurația ↑↑↑ și nu la

cea ↓ ↓ ↓. Ca urmare, diagrama np^2 a carbonului este valabilă și pentru oxigen np^4 cu deosebirea că ordinea energetică a termenilor ^3P se va inversa după a 3-a regulă a lui *Hund*, termenul cu energia cea mai scăzută va fi $^3P_2$ urmat de $^3P_1$ și apoi $^3P_0$.

În tabelul 2.3 s-a prezentat configurația electronică și simbolul termenului fundamental al elementelor. Se observă că elementele din aceeași grupă a sistemului periodic posedă același termen fundamental.

2.1.4. TRANZIȚII ELECTRONICE ÎN ATOMI MULTIELECTRONICI

Proprietățile spectrelor de emisie sau de absorbție ale atomilor multielectronici prezintă mai puține linii față de tranzițiile de electroni ce ar fi posibile între toate nivelele energetice, între toți termenii. În plus, aceste linii spectrale nu sînt identice ca intensitate, iar intensitatea liniei este proporțională cu mulțimea relativă a tranzițiilor corespunzătoare. Rezultă de aici că există unele tranziții care se efectuează cu o probabilitate atît de mică, încît pot fi considerate ca *„fiind interzise"*. Luîndu-se în studiu liniile experimentale din spectre și simetria orbitalilor implicați în tranziții, s-au stabilit *reguli de selecție*. Orbitalii *s* și *d* sînt centrosimetrici și sînt notați cu g=gerade (*par* în lb. germană) deoarece lobii lor au același semn de ambele părți ale nucleului atomic pe o dreaptă, iar orbitalii *p* și *f* sînt anticentrosimetrici și se notează cu u=ungerade *(impar)*. Regula de selecție prevede interdicția tranzițiilor între orbitalii centrosimetrici sau între cei anticentrosimetrici $g \leftarrow/\rightarrow g$ sau $u \leftarrow/\rightarrow u$. Sînt permise numai tranzițiile $g \leftarrow\rightarrow u$. În fig. 2.9 se prezintă diagrama nivelelor de energie pentru sodiu, cu tranzițiile permise între termeni.

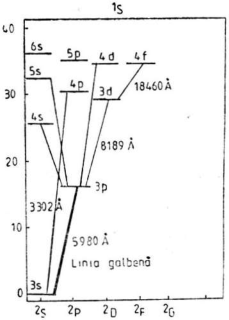


Fig. 2.9. Diagrama nivelelor de energie pentru sodiu.

2.1.5. EDIFICAREA ÎNVELIȘULUI ELECTRONIC AL ATOMILOR. PRINCIPIUL AUFBAU

Stabilirea modului și a regulilor după care orbitalii se ocupă cu electroni se numește *principiul Aufbau* (în germană=*construire* sau *reconstruire*, dar și *suprastructură*, deci partea superioară a unei construcții).

Într-un atom de hidrogen, sigurul electron va alege starea de minimă energie, iar aceasta va fi atunci cînd electronul se va găsi în orbitalul 1*s*.

La atomii multielectronici, orbitalii se populează succesiv cu electroni și anume, în primul rînd orbitalii cu energie mai joasă, apoi și cei cu energie mai înaltă. Altfel spus, fiecare element va avea configurația electronică a predecesorului său, la care se adaugă încă un electron denumit *electron distinctiv*.

W. Pauli [9] precizează că *într-un atom nu pot exista doi electroni cu aceleași valori pentru toate cele patru numere cuantice*, electronii trebuind să difere cel puțin printr-un număr cuantic.

Principiul lui *Pauli* este ușor de urmărit atunci cînd doi electroni se află în același orbital pentru care *n*, *l* și *m* sînt identici; rezultă că ei trebuie să difere prin numărul cuantic de spin. Drept consecință a principiului lui *Pauli*, apare faptul că un orbital nu poate fi ocupat de doi electroni, cu același spin, ei trebuind să difere prin spin, să fie cuplați prin spin.

Ordinea crescătoare a energiei orbitalilor se poate stabili cu regula $(n+l)$ (*Klecicovschi*):

— orbitalul cu suma $(n+l)$ mai mică este mai sărac în energie;

— dacă doi orbitali au aceeași sumă $(n+l)$, orbitalul cu *n* mai mic are energie mai scăzută, deci el se va completa mai întîi.

Tabelul 2.6

Succesiunea energetică a orbitalilor în funcție de suma $(n+l)$

Orbitali	1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	5*s*	5*d*
$(n+l)$	1	2	3	3	4	5	4	5	6	7	5	6
Succesiunea energetică	1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	4*s*	3*d*	4*p*	5*s*	4*d*	5*p*	6*s*
Orbitali	5*d*	5*f*	5*g*	6*s*	4*f*	6*d*	6*f*	6*g*	6*h*	7*s*	7*s*	7*d*
$(n+l)$	7	8	9	6	7	8	9	10	11	7	8	9
Succesiunea energetică	4*f*	5*d*	6*p*	7*s*	5*f*	6*d*	7*p*					

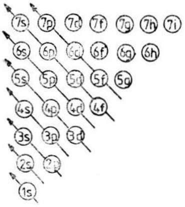


Fig. 2.10. Succesiunea orbitalilor după regula $n+l$.

În tabelul 2.6 este redată succesiunea orbitalilor după regula $(n+l)$, iar figura 2.10 ilustrează grafic aceeași regulă, săgeata indicînd sensul în care se dispun subnivelele, la ocuparea cu electroni.

De la această regulă se cunosc două abateri: la lantan, după ocuparea orbitalului 6*s* cu doi electroni, un electron se plasează în orbitalul 5*d*

și abia după aceea începe ocuparea subnivelului $4f$, iar la actiniu, în mod similar, un electron populează orbitalul $6d$, după care încep să se ocupe orbitalii $5f$.

Orbitalii degenerați ai unui subnivel (orbitali de aceeași energie) se ocupă pe rînd cu cîte un electron cu spin paralel și numai după semiocuparea totală urmează împerecherea prin spin a electronilor. Aceasta este regula lui *Hund* și ea se confirmă experimental. La azot, spre exemplu, semiocuparea orbitalilor p conduce la o configurație electronică mai stabilă, fapt ce se evidențiază prin potențialele de ionizare. Stabilitatea cea mai mare se obține cînd subnivelul este complet ocupat de 2 electroni, aceștia fiind cuplați prin spin. În acest sens, există exemplul gazelor rare, cu ns^2np^6 sau a elementelor aur, argint și cupru care preferă configurația $(n-1)d^{10}\ ns^1$ în loc de $(n-1)d^9\ ns^2$.

Există și excepții de la această regulă, la elementele lantanide și actinide, prin trecerea electronului din $(n-1)d$ în $(n-2)f$.

2.2. LEGEA PERIODICITĂȚII ȘI SISTEME DE CLASIFICARE A ELEMENTELOR

Ideea fundamentală de clasificare a elementelor pe baza legii periodicității aparține lui Mendeleev (1869) care a observat că proprietățile fizice și chimice ale elementelor sînt funcții periodice de masele lor atomice. Repartizînd elementele în grupe și perioade (colane și linii) *Mendeleev* stabilește și locurile unde urmează să fie plasate elemente încă necunoscute pe timpul său, dar cărora el le prezice proprietățile. Descoperirile ulterioare datorate lui Lecoq de Boisbaudran (galiul 1875), J. F. Nilson și P. Fh. Cleve (scandiul 1879) și mai ales C. Winkler (germaniul 1888) aduc o confirmare strălucită previziunii geniale a lui *Mendeleev*. Este de precizat că doar la cîteva luni după lucrarea lui *Mendeleev* a apărut un articol al lui Lothar Meyer care clasifică elementele după proprietățile lor fizice, clasificare care nu diferă de cea a lui *Mendeleev*. Dar, discutînd periodicitatea proprietăților, mai ales a celor chimice pe care *Mendeleev* o considera ca pe o lege a naturii, *L. Meyer* a afirmat că față de „îndrăzneala de a întreprinde modificări de mase atomice numai pe baza unei *presupuse legi periodice*" (subl. ns.) el rămîne „cu hotărîre sceptic".

Sistemul periodic al elementelor după *Mendeleev*, denumit și *forma scurtă*, este redat în tabelul 2.7 și el clasifică elementele în grupe prevăzute fiecare cu două coloane, sau subgrupe, A și B, utilizîndu-se denumirea de subgrupa A și subgrupa B; *Mendeleev* a plasat lantanidele toate într-o căsuță, la fel și actinidele, iar individual acestea sînt prezentate în afara tabelului. Tabelul propus de *Mendeleev* se utilizează și azi avînd o anume răspîndire.

O *formă lungă* a tabelului lui *Mendeleev*, în care elementele din grupele secundare sînt plasate intercalat între grupa II A și III A, sub forma unor serii de zece elemente, iar lantanidele și actinidele în două

șiruri orizontale, fiecare de cîte 14 elemente, a fost elaborată de A. W e r n e r (tabelul 2.8) și ea are o foarte mare răspîndire, deoarece permite studiul elementelor mai precis axat pe structurile lor electronice și este mai ușor de urmărit variația proprietăților.

Toate cercetările de structură a atomilor, de la modelul planetar la mecanica cuantică, s-au servit de sistemul periodic ca de un ghid și totodată ca un instrument pentru a confirma rezultatele la care au ajuns. Deci legea periodicității și sistemele periodice au constituit cheia de boltă în procesul cunoașterii și a studiului chimiei; datorită lor, chimia anorganică a devenit o disciplină sistematică deductivă, putînd fi expusă logic, prin analogii și comparații.

Astăzi, este stabilit că numărul perioadei este egal cu numărul straturilor electronice din jurul nucleului unui element dat și în același timp cu numărul cuantic principal n. De asemenea, elementele din aceeași grupă posedă același simbol al termenului spectral. Ținînd seama și de legea lui *Moseley* prin care se stabilește definitiv sensul fizic al numărului de ordine Z (numărul de protoni din nucleul atomic), se mai poate enunța legea periodicității și astfel: *proprietățile elementelor care depind de configurația electronică a atomilor variază periodic cu numărul de ordine Z.*

2.2.1. CLASIFICAREA ELEMENTELOR DUPĂ CONFIGURAȚIA LOR ELECTRONICĂ

Repartizînd electronii în orbitali după *principiul Aufbau*, se pot obține configurații electronice în care electronul distinctiv se va plasa într-un orbital, iar după tipul de orbital se pot clasifica elementele în blocuri *s, p, d, f*.

Bloc s. Elementele care posedă electronul distinctiv într-un orbital *s* vor avea configurații electronice ale ultimului strat ns^1 la metale alcaline și ns^2 la metalele alcalino-teroase.

Bloc p. Elementele din grupele A de la grupa III la grupa VII inclusiv grupa zero, posedă electronul distinctiv într-un orbital *p*, configurațiile electronice ale stratului exterior fiind ns^2p^{1-6}.

Bloc d. Metalele tranziționale de la grupele III B și VIII B și apoi I B și II B se caracterizează prin plasarea electronului distinctiv într-un orbital *d*. Vor avea configurații electronice exterioare $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$.

Plasarea celui de-al 11-lea electron în configurația de mai sus conduce la configurația $(n-1)d^{10}ns^1$ la Cu, Ag, Au. În acest mod cel de-al 12-lea electron se va plasa într-un orbital *s*, deci elementele Zn, Cd, Hg nu ar mai fi metale tranziționale. Într-adevăr, proprietățile lor sînt comune atît elementelor din grupa II A, în special magneziului, cît și elementelor tranziționale, mai ales datorită formării de combinații complexe coordinative.

Elementele tranziţionale se încadrează în 3 perioade formînd 3 serii de cîte 10 elemente:

Seria I de la $_{21}Sc$ la $_{30}Zn$.

Seria II de la $_{39}Y$ la $_{48}Cd$.

Seria III de la $_{57}La$ la $_{80}Hg$.

Seria IV începe la actiniu, cuprinde elemente radioactive inexistente liber pe Pămînt şi este în curs de completare, în sensul că se obţin elemente în mod artificial. Deoarece există încă dispute legate de paternitatea descoperirilor şi de numele ce li se acordă, nu le vom prezenta încă, mai ales că proprietăţile lor încă nu se cunosc cu certitudine.

Tabelul 2.9

Previziunile efectuate pentru unele elemente

Nr. de ordine / Propriet. prevăzute	104	113	114	117	118	119	120
Greutatea atomică	272	297	298	311	314	315	316
Etapa de oxidare mai stabilă	+4	+1	+2				
Raza ionică, Å	0,78	1,48	1,31	2,3	—	1,8—1,9	1,5—1,7
Raza metalică, Å	1,6	1,75	1,85			2,9	2,3
Volumul atomic, cm^3/mol	14	18	21	45	50	80—90	45
Densitatea, g/cm^3	18	16	14			3	7
Temperatura de topire, °C	2 100	430	70	350—550	—15	0—30	680
Temperatura de fierbere, °C	5 500	1 100	150	610	—10	630	1 700
Potenţial de oxidare, V	M/M^{4+} 1,7	M/M^{+} —0,6	M/M^{2+} 0,8	2M/M2 0,25—0,5		M/M^{+} 2,9—5	M/M^{2+} +2,9
Primul potenţial de ionizare	—	7,4	8,5	9,3	9,8	3,4—3,8	5,4
Al doilea potenţial de ionizare	—		16,8	16	15	23	10

2.2.2. SISTEMUL PERIODIC ȘI PREVIZIUNEA DE NOI ELEMENTE

M e n d e l e e v a prezis existența unor elemente, pe care el le-a denumit cu prefixul *eka*. Descoperirea lor ulterioară a întărit convingerea că legea periodicității poate ghida și căutarea altor elemente ce lipsesc din tabel și într-adevăr s-au descoperit astfel elementele Hf, Tc, Pm, Fr, At care erau instabile în natură sau, în cazul hafniului, atît de asemănător cu omologul său, zirconiul, încît cu greu a putut fi separat de acesta. Pe baza analogiilor efectuate de *Mendeleev* pentru *eka* elemente, s-au realizat previziuni pentru elementele cu $Z>103$. Astfel S e a b o r g, în 1969, prevedea că existența unui grup de nuclizi relativ stabili în jurul valorilor $Z=114$, $N=184$, și $A=298$. Acesta din urmă ar reprezenta un nuclid dublu magic, ca și plumbul. În tabelul 2.9 se redau previziunile efectuate pentru unele elemente, configurațiile electronice prevăzute putînd diferi în funcție de premisele pe baza cărora au fost efectuate. Faptele experimentale viitoare le vor confirma sau nu.

2.2.3. PROPRIETĂȚI PERIODICE

Împărțirea proprietăților elementelor în fizice și chimice, atît de utilizată, nu ni se pare deosebit de fericit aleasă, deoarece proprietățile fizice sînt corelate și lămuresc comportarea chimică. Apoi, majoritatea proprietăților fizice nu se referă la atomii izolați, ci la sisteme de atomi și depind de natura legăturilor dintre atomi. În această categorie se situează densitatea, duritatea, temperaturile de topire, de fierbere, căldurile de fierbere sau de topire, conductibilitățile electrice și termice, polarizația moleculară. Cele cîteva proprietăți ale atomilor pe care le vom denumi *proprietăți atomice* cum ar fi: potențialele de ionizare, afinitatea pentru electron sau raza atomică dau doar o imagine orientativă asupra comportării atomilor și ele trebuie privite în acest mod și nu ca valori absolute. Asistăm în prezent la cercetări cu privire la evaluarea proprietății în momentul combinării și nu la atomi izolați și în stare fundamentală. Un exemplu va fi prezentat mai departe, despre electronegativitatea orbitalilor.

Dintre proprietățile atomice menționăm:

Raza atomică furnizează informații asupra dimensiunilor relative ale atomilor, considerați sfere. Raza atomică crește în fiecare grupă de sus în jos, ca urmare a adăugării de noi straturi electronice, iar în perioade scade de la alcaline la grupa VII A, din cauza creșterii sarcinii efective Z_{ef} și a contracției orbitalilor (fig. 2.11 și 2.12). Razele atomice influențează puternic caracterul electrochimic al elementelor.

Raza covalentă, raza metalică, raza *Van der Waals* etc. depind toate de tipul de legătură și nu vor fi discutate aici, ci la fiecare grupă în parte.

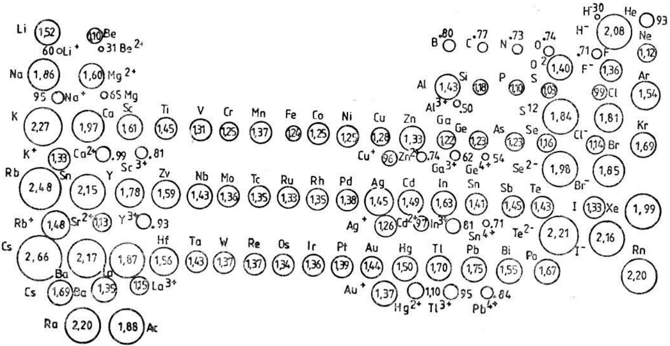


Fig. 2.11. Dimensiunea relativă a atomilor și ionilor, în Å.

Potențialele de ionizare *I*, sau energia de ionizare [10], reprezintă evaluarea energetică a procesului de formare a ionilor pozitivi din atomi și se exprimă în eV sau $kJ \cdot mol^{-1}$. Se cunosc:

— potențiale de ionizare de ordinul I $M—e \longrightarrow M^{+}$;
— potențiale de ionizare de ordinul II $M^{+}—e \longrightarrow M^{2}$;
— potențiale de ionizare de ordinul III $M^{2+}—e \longrightarrow M^{3+}$ etc.

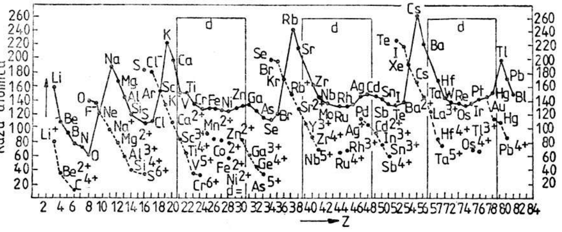


Fig. 2.12. Razele atomice și ionice ale elementelor în funcție de *Z*.

În tabelul 2.10 și figura 2.13 se redau valorile potențialelor de ionizare și variația lor în grupe și perioade funcție de *Z*.

Periodicitatea potențialelor de ionizare este cauzată de:

— energia mare necesară pentru a îndepărta un electron dintr-o configurație electronică din ce în ce mai apropiată de aceea a gazelor rare;

— energia scăzută a metalelor alcaline, cauzată de existența unui electron celibatar pe un strat abia început să se completeze, în timp ce stratul interior este complet; în această configurație ecranarea este mare, iar sarcina nucleară efectivă este scăzută;

— sarcina nucleară efectivă crește în perioadă și concomitent crește și potențialul de ionizare de ordinul I.

La metalele tranziționale, potențialele de ionizare (*I*) variază mult mai puțin cu *Z*, iar în grupele B elementele mai grele au potențialele mai mari ca cele ușoare, deci invers față de grupele principale:

$I_{Ag}=7,57$ $\quad I_{Cd}=8,99$ $\quad I_{Li}=5,39$ $\quad I_{Be}=9,32$

$I_{Au}=9,22$ $\quad I_{Hg}=10,43$ $\quad I_{Na}=5,13$ $\quad I_{Mg}=7,64$

Elementele grupelor B au potențiale de ionizare mai mari ca a elementelor corespunzătoare perioadei lor, dar din grupele A:

$I_{K}=4,34$ $\quad I_{Cu}=7,72$

$I_{Ca}=6,11$ $\quad I_{Zn}=9,39$

Tabelul 2.10

Potențiale de ionizare ale elementelor

Număr atomic		Configurația de valență	Potențiale de ionizare [eV]							
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1.	H	$1s^1$	13,595	—	—	—	—	—	—	—
2.	He	$1s^2$	24,580	54,403	—	—	—	—	—	—
3.	Li	$2s^1$	5,390	75,619	122,420	—	—	—	—	—
4.	Be	$2s^2$	9,320	18,206	153,850	217,657	—	—	—	—
5.	B	$2s^22p^1$	8,296	25,149	37,920	259,298	340,127	—	—	—
6.	C	$2s^22p^2$	11,264	24,376	47,864	64,476	391,986	498,84	—	—
7.	N	$2s^22p^3$	14,54	29,605	47,426	77,450	97,863	551,925	666,83	—
8.	O	$2s^22p^4$	13,614	35,146	54,934	77,394	113,873	138,080	739,114	871,12
9.	F	$2s^22p^5$	17,418	34,08	62,646	87,23	114,214	157,117	185,139	953,60
10.	Ne	$2s^22p^6$	21,559	41,07	64	97,16	126,4	157,91	206,6	237,9
11.	Na	$3s^1$	5,138	47,29	71,65	98,88	138,60	172,36	208,44	264,155
12.	Mg	$3s^2$	7,644	15,03	80,12	109,29	141,23	186,86	225,31	265,97
13.	Al	$3s^23p^1$	5,984	18,823	28,44	119,96	153,77	190,42	241,93	285,13
14.	Si	$3s^23p^2$	8,149	16,34	33,46	45,13	166,73	205,11	246,41	303,87
15.	P	$3s^23p^3$	10,55	19,65	30,156	51,354	65,007	220,414	263,31	309,26
16.	S	$3s^23p^4$	10,357	23,4	35,0	47,29	72,5	88,029	280,99	328,80
17.	Cl	$3s^23p^5$	13,01	23,80	39,90	53,5	67,80	96,7	114,27	348,3
18.	Ar	$3s^23p^6$	15,755	27,62	40,90	59,79	75,0	91,3	124,0	143,46
19.	K	$4s^1$	4,339	31,81	46	60,90	83,3	99,7	118	155
20.	Ca	$4s^2$	6,111	11,87	51,21	67	84,39	110,5	128	147
21.	Sc	$3d^14s^2$	6,56	12,80	24,75	73,9	92	111,1	141,3	159
22.	Ti	$3d^24s^2$	6,83	13,57	28,14	43,24	99,8	120	140,8	175,7
23.	V	$3d^34s^2$	6,74	14,65	29,7	48	65,2	128,9	151	173,7
24.	Cr	$3d^54s^1$	6,764	16,49	(31)	(50,4)	(72,8)	96,0	167,6	193,9
25.	Mn	$3d^54s^2$	7,432	15,64	(32)	(52)	(75,7)	100,7	127,4	206,3
26.	Fe	$3d^64s^2$	7,90	16,18	31,69	55,9	79,0	104,9	133,1	162,8
27.	Co	$3d^74s^2$	7,86	17,05	33,77	53,2	82,2	108,9	138,2	169,6
28.	Ni	$3d^84s^2$	7,633	18,15	35,92	56,0	79,1	112,9	143,1	175,7
29.	Cu	$3d^{10}4s^1$	7,724	20,29	29,5	58,9	82,7	109,3	148,0	181,5
30.	Zn	$3d^{10}4s^2$	9,391	17,96	40,0	61,6	86,3	113,7	148,8	187,5
31.	Ga	$3d^{10}4s^24p^1$	6,00	20,51	30,6	63,8	89,8	118,3	149,2	182,7
32.	Ge	$3d^{10}4s^24p^2$	7,88	15,93	34,07	45,5	93,0	122,6	154,7	189,1
33.	As	$3d^{10}4s^24p^3$	9,81	20,2	28,0	49,9	62,5	127,0	159,9	195,7
34.	Se	$3d^{10}4s^24p^4$	9,75	21,5	33,9	42,72	72,8	81,4	165,3	201,9
35.	Br	$3d^{10}4s^24p^5$	11,84	21,6	35,7	(50)	60,1	87,2	103,5	208,2
36.	Kr	$3d^{10}4s^24p^6$	13,996	24,56	36,8	(68)	65,9	79,6	109,6	127,3
37.	Rb	$5s^1$	4,176	27,5	(47)	(80)	71,1	86,4	101,5	134,3
38.	Sr	$5s^2$	5,692	11,027	42,98	56,9	71,7	92,7	109,4	125,8
39.	Y	$4d^15s^2$	6,377	12,233	20,4	61,5	77,1	93,5	116,7	134,8
40.	Zr	$4d^25s^2$	6,835	12,916	24,00	33,8	82,6	99,9	117,9	143,2
41.	Nb	$4d^45s^1$	6,881	13,895	24,2	37,7	51,9	106,3	125,3	144,7
42.	Mo	$4d^55s^1$	7,131	15,72	27,00	40,53	55,6	71,7	132,7	153,2
43.	Tc	$4d^55s^2$	7,23	14,87	—	—	—	—	—	—
44.	Ru	$4d^75s^1$	7,365	16,597	28,62	46,52	62,9	80,6	99,6	119,3
45.	Rh	$4d^85s^1$	7,461	15,92	31,03	45,63	66,7	85,2	105,0	125,8
46.	Pd	$4d^{10}$	8,33	19,42	33,36	48,77	65,6	89,9	110,5	132,2
47.	Ag	$4d^{10}5s^1$	7,574	21,48	35,9	51,8	69,6	88,7	116,2	138,7
48.	Cd	$4d^{10}5s^2$	8,991	16,904	38,0	55,0	73,4	93,5	114,7	145,5
49.	In	$4d^{10}5s^25p^1$	5,785	18,828	27,9	57,8	77,4	98,2	120,5	143,7
50.	Sn	$4d^{10}5s^25p^2$	7,332	14,63	30,5	39,4	80,7	103,1	126,1	150,5
51.	Sb	$4d^{10}5s^25p^3$	8,639	19	24,7	44,0	55,5	107,3	132,0	157,2
52.	Te	$4d^{10}5s^25p^4$	9,01	21,5	30,5	37,7	60,0	(72)	137,0	164,1
53.	I	$4d^{10}5s^25p^5$	10,44	19,0	31,40	41,70	52,1	76,8	90,2	170,0

Număr atomic	Configurația de valență	Potențiale de ionizare [eV] I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
54. Xe	$4d^{10}5s^25p^6$	12,127	21,21	32,0	(46)	(76)	68,3	96,0	110,4
55. Cs	$6s^1$	3,893	25,1	(35)	(51)	(58)	74,1	86,4	117,1
56. Ba	$6s^2$	5,210	10,001	36,75	48,80	61,8	79,5	93,1	106,4
57. La	$5d^16s^2$	5,61	11,43	20,4	52,2	65,7	80,0	99,5	114,1
58. Ce	$4f^26s^2$	(6,91)	14,8	—	33,3	69,7	84,6	100,2	121,5
59. Pr	$4f^36s^2$	(5,76)	—	—	—	—	89,3	105,5	122,4
60. Nd	$4f^46s^2$	6,3	—	—	—	—	—	111,0	128,5
61. Pm	$4f^56s^2$	—	—	—	—	—	—	—	—
62. Sm	$4f^66s^2$	5,6	11,2	—	—	—	—	—	—
63. Eu	$4f^76s^2$	5,67	11,24	—	—	—	—	—	—
64. Gd	$4f^75d^16s^2$	6,16	12	—	—	—	—	—	—
65. Tb	$4f^96s^2$	(6,74)	—	—	—	—	—	—	—
66. Dy	$4f^{10}6s^2$	(6,82)	—	—	—	—	—	—	—
67. Ho	$4f^{11}6s^2$	—	—	—	—	—	—	—	—
68. Er	$4f^{12}6s^2$	—	—	—	—	—	—	—	—
69. Tm	$4f^{13}6s^2$	—	—	—	—	—	—	—	—
70. Yb	$4f^{14}6s^2$	6,22	12,10	—	—	—	—	—	—
71. Lu	$4f^{14}5d^16s^2$	6,15	14,7	—	—	—	—	—	—
72. Hf	$4f^{14}5d^26s^2$	5,5	14,9	—	—	—	—	—	—
73. Ta	$5d^36s^2$	7,7	—	22,27	33,08	—	—	—	—
74. W	$5d^46s^2$	7,98	—	24,08	35,36	—	—	—	—
75. Re	$5d^56s^2$	7,87	13,17	25,96	37,71	50,6	64,5	79,0	—
76. Os	$5d^66s^2$	8,7	—	—	—	—	—	—	—
77. Ir	$5d^76s^2$	9,2	—	—	—	—	—	—	—
78. Pt	$5d^96s^1$	9,0	18,56	28,55	41,13	54,8	75,3	91,9	109,3
79. Au	$5d^{10}6s^1$	9,22	20,5	30,46	43,52	57,8	73,1	96,4	114,4
80. Hg	$5d^{10}6s^2$	10,434	18,751	34,3	46	60,8	76,9	93,7	119,7
81. Tl	$5d^{10}6s^26p^1$	6,106	20,42	29,7	50,5	63,9	80,5	98,2	116,5
82. Pb	$5d^{10}6s^26p^2$	7,415	15,028	(31,9)	42,11	69,4	84,3	102,6	121,8
83. Bi	$5d^{10}6s^26p^3$	7,287	19,3	25,42	45,1	55,7	88,1	107,0	127,0
84. Po	$5d^{10}6s^26p^4$	8,43	—	—	—	—	—	—	—
85. At	$5d^{10}6s^26p^5$	—	—	—	—	—	—	—	—
86. Rn	$5d^{10}6s^26p^6$	10,745	20,02	29,78	43,78	55,1	66,8	96,7	111,2
87. Fr	$7s^1$	—	—	—	—	—	—	—	—
88. Ra	$7s^2$	5,277	10,14	34,26	46,41	58,5	76,0	89,3	102,8
89. Ac	$6d^17s^2$	—	—	—	—	—	—	—	—
90. Th	$6d^27s^2$	—	—	29,4	—	—	—	—	—
91. Pa	$6d^37s^2$	—	—	—	—	—	—	—	—
92. U	$5f^36d^17s^2$	4	—	—	—	—	—	—	—
93. Np	$5f^46d^17s^2$	—	—	—	—	—	—	—	—
94. Pu	$5f^56d^17s^2$	—	—	—	—	—	—	—	—
95. Am	$5f^66d^17s^2$	—	—	—	—	—	—	—	—
96. Cm	$5f^76d^17s^2$	—	—	—	—	—	—	—	—
97. Bk	$5f^86d^17s^2$	—	—	—	—	—	—	—	—
98. Cf	$5f^96d^17s^2$	—	—	—	—	—	—	—	—
99. Es	$5f^{10}6d^17s^2$	—	—	—	—	—	—	—	—
100. Fm	$5f^{11}6d^17s^2$	—	—	—	—	—	—	—	—
101. Md	$5f^{12}6d^17s^2$	—	—	—	—	—	—	—	—
102. No	$5f^{14}6d^17s^2$	—	—	—	—	—	—	—	—
103. Lw	$5f^{14}6d^17s^2$	—	—	—	—	—	—	—	—
104. Ku (Rf)	$5f^{14}6d^27s^2$	—	—	—	—	—	—		
105. Ha (Bo)	$5f^{14}6d^37s^2$	—	—	—	—	—	—	—	—

Se obișnuiește să se compare între ele potențialele de ordinul I, dar apreciem că trebuie urmărite potențialele care conduc la formarea unor ioni cu existența reală: la metalele alcaline I_I—M—$e \rightarrow M^+$, la alcalino-teroase I_{II} pentru formarea M^{2+} etc.

Afinitatea pentru electron A este definită ca energia pusă în joc la formarea ionilor negativi din atomi izolați. De obicei aceste valori re-

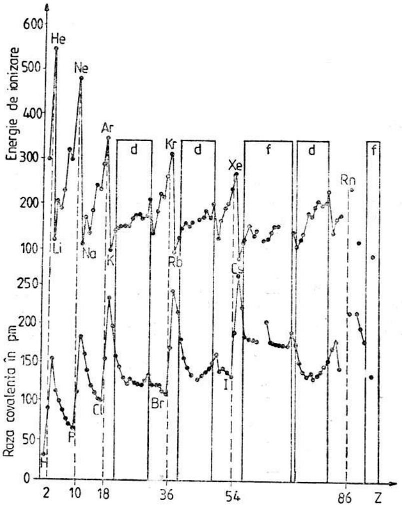


Fig. 2.13. Potențialele de ionizare și variația lor în grupe și în perioade în funcție de Z.

feritoare la procesul: $X + e^- \rightarrow X^-$ sînt greu de determinat experimental, ele se calculează cu ciclul *Haber-Born*. Se cunosc afinitățile prezentate în tabelul 2.11 (în paranteze s-au trecut valorile calculate).

Degajarea de energie se realizează mai ales atunci cînd prin acceptarea unui electron se ajunge la un înveliș exterior complet ocupat, cum este cazul halogenilor la care se trece de la configurația ns^2p^5 la ns^2p^6.

Atomii cu învelișul exterior complet ocupat sau semiocupat acceptă electronul printr-un proces endoterm, de cele mai multe ori.

Tabelul 2.11

Afinități pentru electroni [eV]

(Valorile în paranteză sînt calculate)

H 0,75								**He** (—0,22)
Li 0,62	**Be** (—2,5)		**B** 0,24	**C** 1,27	**N** 0,0	**O** 1,47	**F** 3,34	**Ne** (—0,30)
Na 0,55	**Mg** (—2,4)	**Cu** 1,28	**Al** 0,46	**Si** 1,24	**P** 0,77	**S** 2,08	**Cl** 3,61	**Ar** (—0,36)
K 0,50	**Ca** (—1,62)	**Ag** 1,30	**Ga** (0,37)	**Ge** 1,20	**As** 0,80	**Se** 2,02	**Br** 3,36	**Kr** (—0,40)
Rb 0,49	**Sr** (—1,24)	**Au** 2,31	**In** (0,35)	**Sn** 1,25	**Sb** 1,05	**Te** 1,97	**I** 3,06	**Xe** (—0,42)
Cs 0,47	**Ba** (—0,54)		**Tl** (0,5)	**Pb** 1,05	**Bi** (1,05)	**Po** (1,08)	**At** (2,8)	**Rn** (—0,42)

Se remarcă faptul că elementele cele mai electronegative, fluorul și oxigenul, nu au cele mai mari afinități pentru electron, probabil datorită lipsei orbitalilor *d* în stratul de valență care face ca apropierea unui electron de atomul de O sau F să provoace forțe de repulsie, mai mari ca la clor spre exemplu, la care există orbitalii *3d* liberi.

Procesul de obținere a O^{2-} și a S^{2-} este endoterm, nu exoterm așa cum ar fi de așteptat. Acești ioni vor fi formați doar în sisteme stabilizate puternic prin energii de rețea cum ar fi cristalele. Într-adevăr, oxizii ionici și sulfurile ionice conțin O^{2-} și S^{2-}.

Din punct de vedere chimic interesează în ce condiții se vor forma anioni sau cationi. În acest scop valorile potențialelor de ionizare sau ale afinităților pentru electron nu sînt suficiente, deoarece ele se referă la atomii izolați. În compușii chimici un rol determinant îl joacă interacțiunile dintre ioni (în cristale) sau dintre ioni și solvent (în soluții) ș.a. Afinitatea pentru electron va furniza doar informația calitativă că, dintre toate elementele, halogenii vor forma anioni cu cea mai mare probabilitate și, similar, potențialele de ionizare ale metalelor alcaline fiind cele mai mici, probabilitatea formării cationilor este cea mai mare la aceste elemente.

Se vor discuta valorile potențialelor de ionizare și ale afinităților pentru electron la fiecare grupă în parte, arătîndu-se și implicațiile asupra proprietăților chimice sau a tipului de compus pe care-l formează elementul în cauză.

Spectre atomice. Liniile din spectrele atomice indică tranziții electronice. În figura 2.14, în care sînt redate spectrele atomice de absorbție

ale calciului, au fost îngroșate liniile care redau tranzițiile cele mai intense între diferiți termeni spectrali. Deoarece liniile unui spectru iau naștere prin tranziții permise ale radiațiilor, între diferite stări energetice ale atomului, atunci periodicitatea configurațiilor electronice trebuie să se oglindească în spectre. Cum spectrele posedă numeroase linii, com-

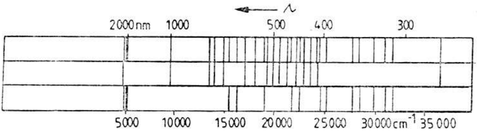


Fig. 2.14. Spectre de absorbție ale calciului.

pararea lor nu se poate realiza eficient. Alegîndu-se însă o anumită linie, spre exemplu linia de rezonanță, care reprezintă linia cu cea mai mare lungime de undă, și reprezentînd grafic lungimea de undă a liniilor de rezonanță în funcție de Z, se obține diagrama din figura 2.15. Comparîndu-se acum fig. 2.14 cu fig. 2.15 se constată aceeași periodicitate și deci: *energia liniei de rezonanță a celor mai multe elemente este cu 3—5 eV mai scăzută ca a potențialelor de ionizare.*

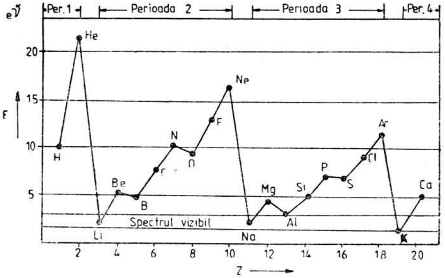


Fig. 2.15. Energia liniilor de rezonanță ale spectrelor atomice.

Din cauza energiilor de ionizare scăzute, metalele alcaline și alcalino-teroase grele pot fi ușor excitate, spectrele de flacără ale acestora fiind utilizate frecvent pentru analiza calitativă și cantitativă a elementelor. De asemenea, absorbția de radiații din domeniul vizibil face ca flăcările compușilor acestor elemente să fie colorate.

Numărul de oxidare redă relația de combinare a unui element cu alte elemente.

Noțiunea de număr formal, cifră, treaptă sau stare de oxidare, înlocuiește pe cea de valență, imprecis formulată. Numărul de oxidare (formal) este definit prin numărul de sarcini electrice pozitive sau negative care se pot atribui unui atom dintr-o combinație, în funcție de sarcinile electrice reale sau formale ale celorlalți atomi cu care este combinat. Luînd în considerare electronegativitățile relative ale elementelor, se consideră că electronii de legătură s-ar deplasa complet spre atomul mai electronegativ, stabilindu-se următoarele reguli:

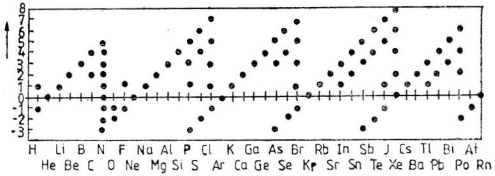
— fluorul are numărul de oxidare —1 în toate combinațiile sale;

— oxigenul are numărul de oxidare —2, în toate combinațiile sale, exceptînd pe cele cu florul unde are +2;

— numărul de oxidare al ionilor este egal cu sarcina lor electrică;

— hidrogenul are numărul de oxidare +1 cu nemetalele, iar în compușii cu metalele, —1;

— elementele au numerele de oxidare egale cu zero;



	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Sc				+	?	+	+				
Ti			+	+	+	+	+	+			
V		?	+	+	+	+	+	+	+		
Cr		+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Mn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Fe		+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Co			+	+	+	+	+	+	?		
Ni			+	+	+	+	+	+			
Cu				?	+	+	+				
Zn						+					

Numeri de oxidare la metalele primei serii tranziționale

Fig. 2.16. Numere de oxidare ale elementelor din grupele A.

— suma sarcinilor pozitive și negative atribuite atomilor dintr-o combinație este egală cu zero.

Numărul de oxidare pozitiv al unui element coincide cu numărul grupei din care acesta face parte, iar diferitele numere de oxidare prezintă o periodicitate marcată, după cum se poate observa în figura 2.16.

Nemetalele prezintă numere de oxidare atît pozitive cît și negative în compușii lor, în timp ce metalele au numere de oxidare pozitive (în general). La descrierea elementelor pe grupe, se vor prezenta exemple de compuși în toate stările de oxidare pe care le formează elementul.

Caracterul electrochimic al elementelor. Este definit de predominarea uneia dintre cele două proprietăți conjugate: electronegativitatea și electropozitivitatea. Caracterul electrochimic este în legătură și cu potențialul redox al elementului și invers. Elementele cu caracter electronegativ, predominant se numesc *nemetale,* iar cele cu caracter electropozitiv, *metale.* Între aceste categorii nu există distincție netă, trecerea efectuîndu-se treptat, existînd elemente ce posedă ambele caractere în măsură comparabilă și ele se numesc *semimetale.*

Electronegativitatea atomilor și orbitalilor. Electronegativitatea atomilor s-a definit inițial ca tendință a unui izolat de *a accepta* un electron trecînd în anion:

$$A+e^- \rightarrow A^-$$

Energia necesară acestui proces, de cele mai multe ori *energia degajată,* este afinitatea pentru electron a atomului respectiv. Pe această bază elementele electronegative erau cele din dreapta sus, iar cele electropozitive în partea stîngă jos, a tabloului lui *Werner.*

Electronegativitatea elementelor determină caracterul lor electrochimic, adică tendința de acceptare sau de cedere de electron și reprezintă *o caracteristică importantă a atomilor, permițînd să se aprecieze proprietățile chimice ale elementelor, tipul legăturilor chimice stabilite între atomi, polaritatea legăturii, distanțele interatomice și energia de legătură.*

Deoarece electronul acceptat de atomul A trebuie să provină de la un alt element, Mulliken [11] a definit electronegativitatea elementelor ca o evaluare energetică a unui transfer de electron între doi atomi A și B, un fel de competiție pentru electron între A și B: $AB \rightleftharpoons A^+B^-$.

Pentru a evalua energetic acest transfer, este necesar să se cunoască potențialul de ionizare I și afinitatea pentru electron A ale celor doi atomi astfel:

$$I_A : A \rightarrow A^+ + e^-$$

$$E_A : A^- \rightarrow A + e^-$$

Dacă energia celor două structuri este egală, atunci $I_A+E_A=I_B+E_B$ este condiția pentru ca cele 2 elemente să posede electronegativități egale. Dacă A este mai electronegativ ca B atunci $I_A+E_A>I_B+E_B$. Cu alte cuvinte, Mulliken definește electronegativitatea unui element ca o sumă dintre potențialul de ionizare și afinitatea pentru electron $X_A= =I_A+E_A$. Puține valori ale electronegativităților au fost determinate de Mulliken.

Definind electronegativitatea atomilor X ca tendința acestora de a atrage către ei perechea de electroni de legătură și luînd Li drept uni-

tate, Pauling [9] a realizat o nouă scară de electronegativități care are ca extreme Cs cu $X_{Cs}=0,7$ și F cu $X_F=4$.

O metodă mai generală de calcul au dat-o Allred și Rochow [12] estimînd forța F cu care un nucleu atrage un electron aflat la o distanță d, egală cu raza covalentă r:

$$F=\frac{Z_{ef}\cdot e^2}{r^2}$$

unde Z_{ef} este sarcina nucleară efectivă; e — sarcina electrică elementară, u.e.s; r — raza covalentă, cm; F — forța de atracție, dyne. Valorile obținute pentru coeficienții de electronegativitate, în cele 3 scări, sînt destul de apropiate (tabelul 2.12), pentru nemetale valorile sînt <2, iar pentru metale sînt >2.

Electronegativitatea orbitală. O evaluare cantitativă mai reală a electronegativităților a tendinței atomilor de a atrage electroni, trebuie să stabilească cît mai precis orbitalul sau termenul din care pleacă electronul și cel în care ajunge electronul. Energia de plecare va fi determinată nu de nivelul dat de numărul cuantic principal n, ci de orbital și, încă mai mult, de termenul spectral, respectiv de microstarea din atom.

Nivelul de sosire al electronului va fi determinat de locul unde se află el în compusul nou ce s-a format cu electronul în cauză, deci tot o microstare care va fi condiționată de simetria orbitalului hibrid sau nu. Se poate lua în considerare deci și tipul de hibridizare al compusului în care ajunge electronul.

Dezvoltînd concepția lui Mulliken, Hinze și Jaffe [13] pleacă în calculul electronegativităților orbitale, de la termenul spectral specific unei configurații, deci de la o microstare.

Spre exemplu, pentru carbon, dacă se ia potențialul de ionizare al termenului $^3P_0$ cu configurația electronică $2s^22p^2$, acesta va fi diferit de cel al termenului $2s^12p^3(^5S_2)$. Cum potențialele de ionizare și afinitățile pentru electron sînt tabelate pentru atomi sau ioni, se pot calcula cu ele electronegativitățile ionilor sau ale atomilor pentru diferite configurații, respectiv pentru atingerea unei anumite configurații după combinare.

Apoi, o configurație de valență este constituită din mai multe nivele date de termeni, iar energia unei configurații este dată de către *toți termenii* cu o rată proporțională cu numărul lor (a microstărilor).

Pentru carbon $C(s^2p^2)$ energia configurației de bază va fi $1/15E(^1S)+$ $+5E(^1D)+9E(^3P)$. Energiile configurațiilor pentru ionul $C^-(s^2ppp)$, ale $C(s^2pp)$ și $C^+(s^2p)$ au fost determinate și pot fi reprezentate prin linii continui într-o diagramă (fig. 2.17).

Diferența dintre C și C^+ este tocmai potențialul de ionizare de ordinul I al carbonului I_C cu configurația lui de cea mai scăzută energie. Similar diferența dintre C^- și C este afinitatea pentru electron a configurației de bază a carbonului notată cu E_C. Electronegativitatea carbonului calculată din configurația s^2p^2 este 12,4 eV (de adăugat că în ultimul timp pentru electronegativitatea atomului se utilizează astăzi denumirea de

Tabelul 2.12

Coeficienți de electronegativitate

Sub simbol: rîndul 1: după ALLRED-ROCHOW; rîndul 2: după PAULING; rîndul 3: după MULLIKEN.

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	VIII B	VIII B	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIIIA=0
1 **H** 2,20 2,10 —																	2 **He**
3 **Li** 0,97 1,00 0,94	4 **Be** 1,47 1,50 1,46											5 **B** 2,01 2,00 2,01	6 **C** 2,50 2,60 2,63	7 **N** 3,07 3,05 2,33	8 **O** 3,50 3,50 3,17	9 **F** 4,10 3,90 3,91	10 **Ne**
11 **Na** 1,01 0,90 0,93	12 **Mg** 1,23 1,20 1,32											13 **Al** 1,47 1,50 1,81	14 **Si** 1,74 1,90 2,44	15 **P** 2,06 2,15 1,31	16 **S** 2,44 2,60 2,41	17 **Cl** 2,83 3,15 3,00	18 **Ar**
19 **K** 0,91 0,80 0,80	20 **Ca** 1,04 1,00 —	21 **Sc** 1,20 1,30 —	22 **Ti** 1,32 1,60 —	23 **V** 1,45 — —	24 **Cr** 1,56 — —	25 **Mn** 1,60 — —	26 **Fe** 1,64 — —	27 **Co** 1,70 — —	28 **Ni** 1,75 — —	29 **Cu** 1,75 — 1,36	30 **Zn** 1,66 — 1,49	31 **Ga** 1,82 — 1,95	32 **Ge** 2,02 1,90 —	33 **As** 2,20 2,10 1,75	34 **Se** 2,48 2,55 2,23	35 **Br** 2,74 2,95 2,76	36 **Kr**
37 **Rb** 0,89 0,30 —	38 **Sr** 0,99 1,00 —	39 **Y** 1,11 1,30 —	40 **Zr** 1,22 — —	41 **Nb** 1,23 — —	42 **Mo** 1,30 — —	43 **Tc** 1,36 — —	44 **Ru** 1,42 — —	45 **Rh** 1,45 — —	46 **Pd** 1,35 — —	47 **Ag** 1,42 — 1,36	48 **Cd** 1,46 — 1,40	49 **In** 1,49 — 1,80	50 **Sn** 1,72 1,90 —	51 **Sb** 1,82 2,05 1,65	52 **Te** 2,01 2,30 2,10	53 **I** 2,21 2,65 2,56	54 **Xe**
55 **Cs** 0,86 0,70 —	56 **Ba** 0,97 0,90 —	57 **La*** 1,08 — —	72 **Hf** 1,23 — —	73 **Ta** 1,33 — —	74 **W** 1,40 — —	75 **Re** 1,46 — —	76 **Os** 1,52 — —	77 **Ir** 1,55 — —	78 **Pt** 1,44 — —	79 **Au** 1,42 — —	80 **Hg** 1,44 — —	81 **Ti** 1,44 — —	82 **Pb** 1,55 — —	83 **Bi** 1,67 — —	84 **Po** 1,76 — —	85 **At** 1,96	86 **Rn**
87 **Fr** 0,86 — —	88 **Ra** 0,97 — —	98 **Ac**** 1,00 — —															

*	85 **Ce** 0 — —	95 **Pr** 1,07 — —	60 **Nd** 1,07 — —	61 **Pm** 1,07 — —	62 **Sm** 1,07 — —	63 **Eu** 1,01 — —	64 **Gd** 1,11 — —	65 **Tb** 1,10 — —	66 **Dy** 1,10 — —	67 **Ho** 1,10 — —	68 **Er** 1,11 — —	69 **Tm** 1,11 — —	70 **Yb** 1,06 — —	71 **Lu** 1,14 — —
**	90 **Th** 1,11 — —	91 **Pa** 1,14 — —	92 **U** 1,22 — —	93 **Np** 1,22 — —	94 **Pu** 1,22 — —	95 **Am** ← — —	96 **Cm** — —	97 **Bk** — —	98 **Cf** — —	99 **Es** ~1,22 — —	101 **Md** — —	101 **Md** — —	102 **No** — —	103 **Lw** → — —

electronegativitate a orbitalului p). Dacă configurația de bază se schimbă în *spp* (care va conduce la o hibridizare sp^3) atunci îndepărtarea unui electron din *s* va necesita o energie de 29,9 eV, iar cea a unui electron din *p*, o energie de doar 11,6 eV. În compuși ca metanul, configurația carbonului *sppp* nu descrie suficient de precis interacțiunile electronice. Cu

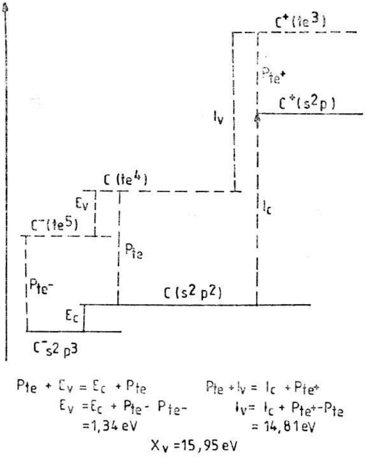


Fig. 2.17. Energiile configurațiilor pentru speciile C−, C, și C+.

ajutorul computerelor, *Hinze* și *Jaffe* au calculat energiile de hibridizare pentru fiecare configurație (redate în fig. 2.18). Pentru fiecare ion sau atom neutru, diferența dintre termenul cu configurația $s^m p^n$ și cel corespunzător cu configurația te^{m+n} dintr-o anumită stare se numește *energie de promovare într-o stare de valență* ($P_{tetraedric} = P_{te}$ în cazul carbonului). În tabelul 2.13 se redau electronegativitățile după *Mulliken*, folosindu-se prescurtările: *di* — *hibrid-digonal sp*, *tr* — hibrid *trigonal* sp^2, *te*=hibrid *te*traedric sp^3.

Valorile redate în tabelul 2.11 sînt denumite *electronegativități orbitale* și desigur că ele vor varia în funcție de tipul de hibridizare și respectiv de caracterul relativ de orbital *s* sau *p* al orbitalului hibrid. Rezultatele calculului prezentat în tabelul 2.15 conduc la următoarele observații: electronegativitatea orbitalului *p* crește după promovarea unui electron din *s* într-un orbital *p* semiocupat, diferența de electronegativi-

Electronegativități orbitale după Mulliken

H
s, 7, 8

Li	Be	B	C	N	O	F
s 3,1 p 1,8	di^2 4,8 te^2 3,9	tr^3 6,4 te^3 6,0	$di^2\pi^2$ 10,4·5,7 $tr^3\pi$ 8,8·5,6 te^4 8,0	$di^3\pi^2$ 15,7·7,9 $tr^4\pi$ 12,9·8,0 te^5 11,6	$tr^5\pi$ 17,1·20,2 $di^2\pi^4$ 19,1 te^6 15,3	s 31,3 p 12,2
Na s 2,9 p 1,6	**Mg** di^2 4,1 te^2 3.3	**Al** tr^3 5,5 te^3 5,4	**Si** $di^2\pi^2$ 9,0·5,7 $tr^3\pi$ 7,9·5,6 te^4 7,3	**P** $di^3\pi^2$ 11,3·6,7 $tr^4\pi$ 9,7·6,7 te^5 8,9	**S** $tr^4\pi^2$ 10,9 te^6 10,2	**Cl** s 19,3 p 9,4
K s 2,9 p 1,8	**Ca** di^2 3,4 te^2 2,5	**Ga** tr^3 6,0 te^3 6,6	**Ge** $di^2\pi^2$ 9,8·6,5 $tr^3\pi$ 8,7·6,4 te^4 8,0	**As** $di^3\pi^2$ 9,0·6,5 $tr^4\pi$ 8,6·7,0 te^5 8,3	**Se** $tr^4\pi^2$ 10,6 te^6 9,8	**Br** s 18,3 p 8,4

tate orbitală dintre s și p este mare (factor~2). Acesta s-ar explica printr-o mai bună penetrare a norului electronic la $2s$ decît la $2p$. Pentru atomul de azot hibridizat digonal sp, așa cum se găsește în nitrili, caracterul puternic s al hibridului atrage o valoare mare a electronegativității. Pentru azotul hibridizat trigonal sp^2 ca în piridină, hibridul descrește în

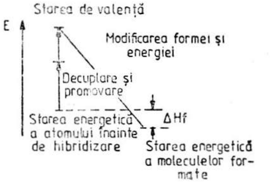


Fig. 2.18. Energii de hibridizare: ΔH_f — energia de formare a moleculei.

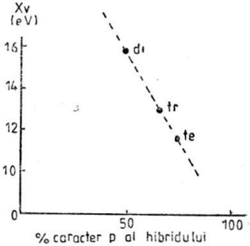


Fig. 2.19. Relația între caracterul de orbital hibrid p și electronegativitățile orbitale.

electronegativitate deoarece caracterul de orbital s descrește. Hibridul tetraedric sp^3 al azotului are cea mai scăzută electronegativitate dintre toți hibrizii, deoarece caracterul de orbital s este cel mai scăzut. Această relație între caracterul de orbital s și variația electronegativității orbitale este redată în figura 2.19.

În interpretarea mecanismelor de realizare a transferului de electron, în sinteza compușilor naturali, cum ar fi clorofila spre exemplu, utilizarea electronegativităților orbitale după Mulliken este de o mare importanță.

Electronegativitatea de grup. Existența combinațiilor complexe cu liganzi organici și a compușilor element-organici face necesară evaluarea electronegativității unor grupări de atomi. S-au propus mai multe ecuații pentru calcularea electronegativității de grup din date termochimice, ca de exemplu [14, 15]:

$$X_G=0,31(n+1)/r+0,50 \tag{2.59}$$

unde n reprezintă numărul de electroni de valență ai atomului X înlocuit cu n^* care se calculează cu relația:

$$n^*=(n-m)+\frac{2mX_A}{X_A+X_X}-\frac{SX_A}{X_A+X_X} \tag{2.60}$$

în care m este numărul de electroni de valență ai atomului X, utilizați în gruparea R; S — numărul de electroni deplasați spre sau de la atomul X, sau numărul structurilor de rezonanță care contribuie la hibridul de rezonanță RX^-A^+, RX^-A^-; iar r este raza covalentă a atomului. Ecuația (2.59) devine

$$X_w=X_{XR}=0,31(n^*+1)/r+0,50 \tag{2.61}$$

Tabelul 2,14

Electronegativități de grup

Grupa	X_W	Grupa	X_W	Atom	X_G
$-CH_3$	2,63	—COOH	2,84	H	2,17
$-CH{=}CH_2$	3,08	$-CO_2^-$	2,92	C	2,52
$-C{\equiv}CH$	3,29	—OH	3,89	N	3,01
$-C_6H_5$	3,13	$-NH_2$	3,40	O	3,47
$-CHCl_2$	2,88	—CN	3,49	Si	1,82
$-CCl_3$	3,03	$-NO_2$	3,45	F	3,94
—CN	3,17	$-SiF_3$	2,15	P	2,19
$-CH_2Cl$	2,74	$-PH_2$	2,20	S	2,58
		—SH	2,61	Cl	3,00

În tabelul 2.14 sînt redate electronegativitățile X_w alături de electronegativitățile atomice X_G utilizate în vederea calculării electronegativităților de grup.

Din date spectrale, au fost găsite corelații între electronegativități și frecvențele de alungire ale legăturilor chimice. Astfel, pentru compușii ce conțin legătură C=O de tip R_1R_2CO s-a dedus relația (2.62).

$$\nu_{CO}=62\Sigma X+1\,451\ (cm^{-1}) \tag{2.62}$$

iar pentru legătura PO din compușii fosforului:

$$\nu_{PO}=9{,}93-0{,}24\,\Sigma X(10^{-4}\ \mu) \tag{2.63}$$

ajungîndu-se la valorile prezentate în tabelele 2.15 și 2.16.

Tabelul 2.15

Electronegativități deduse din vibrațiile legăturii C=O

Valori inițiale		Electronegativități de grup, X_x	
F	3,95	CH_3	2,34±0,17
Cl	3,04	CH_2Br	2,64
H	2,2	CH_2Cl	2,73
	Valori corectate	$CHCl_2$	2,76±0,07
F	3,90±0,03	CCl_3	2,95
Cl	2,99±0,05	CF_3	3,4 ±0,2
Br	2,86±0,07	I	2,72
H	2,28±0,08		

Tabelul 2.16

Electronegativități deduse din vibrațiile legăturii PO

Specificație Valori inițiale		Electronegativități de grup, X_x	
F	3,95	CH_3	2,06±0,13
Cl	3,04	C_6H_5	2,43±0,09
Br	2,79	CF_3	3,31
	Valori corectate	CN	3,34±0,05
F	3,95±0,02	OCH_3	2,89±0,02
Cl	3,06±0,03	OC_2H_5	2,91±0,07
Br	2,81±0,02	SC_2H_5	2,83±0,05
	2,55±0,12	SC_6H_5	2,56
		NH_2	2,3 ±0,2
		$N(CH_3)_2$	2,96±0,17

Atunci cînd doi sau mai mulți atomi de electronegativitate diferită se combină pentru a forma o moleculă neutră (principiul egalizării electronegativităților) [15] aceștia capătă aceeași electronegativitate intermediară.

Este interesant de prezentat comparativ cîteva electronegativități (tabelul 2.17).

Tabelul 2.17

Electronegativități atomice și de grup

Atom, grupare	I	II	III	Atom, grupare	I	II	III
F	3,95	3,94	3,90	CO_2H	2,85	2,84	—
Cl	3,03	3,00	3,00	CO_2^-	(2,85)	2,92	—
Br	2,80	2,68	2,68	SiH_3	(2,2)	—	—
I	2,47	2,56	2,60	SiF_3	—	2,15	—
H	2,28	2,17	2,28	NH_2	3,35	3,40	2,82
Li	0,97	0,96	0,95	$N(CH_3)_2$	3,00	—	—
CH_3	2,30	2,63	2,90	NF_2	(3,25)	(3,25)	—
CH_2Cl	(2,75)	2,74	2,47	NO_2	3,40	3,45	—
$CHCl_2$	2,80	2,88	2,63	PH_2	(2,30)	(2,20)	
CCl_3	3,00	3,03	2,79	OH	3,7	—	—
$CH{=}CH_2$	(3,0)	3,08	—	OCH_3	3,7	—	—
$C{\equiv}CH$	(3,3)	3,29	—	SH	(2,8)	2,61	2,35
$C{\equiv}N$	3,3	3,17	—				

În coloana I sînt redate valorile electronegativităților atomice și de grup deduse din date termochimice. În coloana a II-a sînt electronegativitățile calculate după W i l m s h u r s t, iar în coloana a III-a cele orbitale calculate de H i n z e și colaboratorii săi.

Electronegativitatea orbitală, care ține cont de energia atomului sau a grupării de atomi din starea de valență precum și de numărul de ocupare cu electroni a orbitalilor implicați în formarea legăturilor chimice, redă cele mai bune valori numerice ale acestei proprietăți, dar calculele efectuate pentru aprecierea energiei atomilor sau grupărilor sînt laborioase.

BIBLIOGRAFIE

1. *Niels Bohr,* Phil. Mag., *26,* 1, 476, 875 (1913).
2. *L. de Broglie,* Ann. de Phys., *3,* 22 (1925).
3. *C. J. Davisson, L. H. Germer,* Nature, *119,* 558 (1927).
4. *W. Heisenberg,* Z. Phys., *43,* 172 (1927).
5. *E. Schrödinger,* Ann. Phys., *81,* 109 (1926).
6. *J. C. Slater,* Phys, Rev., *36,* 57 (1930).
7. *Tr. I. Crețu, Șt. Șt. Tudorache,* Fizica atomului, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, (1985).
8. *D. W. Smith,* J. Chem. Educ., *52,* 576 (1975).
9. *L. Pauling,* The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, N. Y. (1960).

10. *G. C. Constantinescu*, Chimie Generală, I.P.B. (1972).
11. *R. S. Mulliken*, J. Chem. Phys., *2*, 782 (1934), *3*, 573 (1935).
12. *A. L. Allred, E. Rochow*, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 264, (1958).
13. *J. Hinze, H. H. Jaffe*. J. Am. Chem. Soc., *84*, 540 (1962), J. Phys. Chem., 67, 1 501, (1963).
14. *W. Gordy, W. V. Smith, R. F. Trambaruto*, „Microwave Spectroscopy, John Wiley, New York (1953).
15. *J. K. Wilmshurst*, J. Chem. Phys., *28*, 733 (1957).
16. *R. T. Sanderson*, Chemical Periodicity, Reinhold, New York (1960).
17. *G. Grossmann* — Struktur und Bindung-Atome u. Molekule-VEB Dtscher Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig (1973).
18. *J. C. Slater*, Quantum theory and atomic structure, McGraw-Hill, New-York (1960).
19. *G. Julg*, Chimie cuantică, Ed. şt., Buc. (1972).
20. *R. J. Gillespie*, Molecular Geometry, Van Nostrand Reinhold Co., London (1972).
21. *D. Negoiu*, Tratat de chimie anorganică, I, II, Ed. Tehnică, Bucureşti, (1972).

Capitolul 3

LEGĂTURA CHIMICĂ

Legătura chimică are caracter unic. Chimia precuantică distingea mai multe tipuri de legături reprezentînd cazuri limită: *ionice, covalente, polare, semipolare, coordinative, van der Waals, de hidrogen, metalice.* Fiecare caz limită descrie doar aproximativ legătura reală dintr-un compus.

Cazul cel mai simplu îl reprezintă *molecula de hidrogen* care pornește de la posibilitatea principială de a se forma o moleculă din doi atomi identici. Considerînd A și B cele două nuclee, *1* și *2* cei doi electroni și *R* distanța dintre nuclee (fig. 3.1), hamiltonianul sistemului se scrie:

$$\mathbf{H}=\mathbf{T}(1)+\mathbf{T}(2)-\frac{1}{r_{A_1}}-\frac{1}{r_{B_1}}-\frac{1}{r_{A_2}}-\frac{1}{r_{B_2}}-\frac{1}{r_{1,2}}+\frac{1}{R}$$

Adică:

$$\mathbf{H}=\left[\mathbf{T}(1)-\frac{1}{r_{A_1}}\right]+\left[\mathbf{T}(2)-\frac{1}{r_{B_2}}\right]+\left[-\frac{1}{r_{B_1}}-\frac{1}{r_{A_2}}+\frac{1}{r_{1,2}}+\frac{1}{R}\right]$$

$$\mathbf{H}=2\mathbf{H}_0+\mathbf{H}_1$$

Se constată existența în hamiltonian a trei termeni: primii doi sînt identici și corespund energiei cinetice și potențiale a atomilor A și respectiv B izolați, care nu interacționează cu alți electroni (sistem neperturbat), al treilea termen reprezintă tocmai interacțiunea, legătura dintre A și B prin intermediul electronilor *1* și *2*.

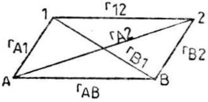


Fig. 3.1. Molecula de hidrogen în MLV.

Deocamdată, rezolvarea directă a ecuației lui Schrödinger [1] corespunzătoare:

$$\mathbf{H}\,\psi\,(1, 2)=E\,\psi\,(1, 2)$$

nu este posibilă. Din acest motiv au fost elaborate metode aproximative de calcul, cele mai importante fiind *metoda legăturilor de valență,* MLV și *metoda orbitalilor moleculari,* MOM.

3.1. LEGĂTURA COVALENTĂ. METODA LEGĂTURII DE VALENȚĂ

În MLV [2] funcția de stare ψ se construiește în modul următor. Notînd cu $\varphi_A^{(1)}$ funcția orbitală hidrogenoidă a electronului *1* situat pe nucleul A și cu $\varphi_B^{(2)}$ funcția orbitală hidrogenoidă a electronului *2* situat pe nucleul B, sistemul neperturbat poate fi descris de una din funcțiile orbitale următoare:

$$\psi_+ = C_+[\varphi_A^{(1)}\varphi_B^{(2)} + \varphi_A^{(2)}\varphi_B^{(1)}] \text{ sau de } \psi_- = C_-[\varphi_A^{(1)}\varphi_B^{(2)} - \varphi_A^{(2)}\varphi_B^{(1)}]$$

Funcția de $\varphi_A^{(2)}$ este o funcție orbitală hidrogenoidă a nucleului A ocupată de electronul 2 și $\varphi_B^{(1)}$ o funcție orbitală hidrogenoidă a nucleului B ocupată de electronul 1. Coeficienții C sînt coeficienți de normare.

Folosind calculul perturbațiilor și ținînd seama de cele de mai sus se poate calcula energia sistemului:

$$E_\pm = 2E_0 + E_1^\pm = 2E_0 + \frac{K \pm J}{1 \pm S^2}$$

unde E_0 este energia unui atom de hidrogen al sistemului neperturbat; E_1 — energia de ordinul 1 a sistemului perturbat; K, J și S — integrale.

Fără a intra în amănuntele calculului, se poate da o interpretare calitativă sugestivă acestor rezultate, reprezentînd grafic energia obținută mai sus (fig. 3.2). Valoarea energiei E_+ calculată cu funcția $\psi_+ \cdot \sigma$ totală prezintă un minim. Se știe că există trei funcții de spin σ simetrice și una antisimetrică care înmulțesc funcțiile de undă orbitale. Cum în cazul electronilor există doar funcții antisimetrice, rezultă o singură funcție de

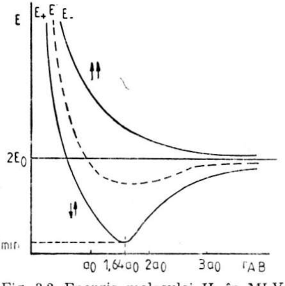


Fig. 3.2. Energia moleculei H_2 în MLV.

undă totală $\psi_+ \cdot \sigma$, antisimetrică, iar starea respectivă este un singlet sigma *g* plus ($^1\Sigma_g^+$). Notația relevă faptul că funcția orbitală este simetrică (g=gerade) față de inversie și semnul + simetrică față de reflexie. Fiind vorba de un singlet, electronii sînt dispuși antiparalel. Minimumul are va-

loarea 1,64 a_0=86 pm și energia corespunzătoare minimului este de 3,2 eV. Valorile experimentale sînt 1,40 a_0=74,1 pm și E=4,747 eV. Existența unui minim al energiei prevede un sistem stabil. Acesta a fost primul calcul care prevedea posibilitatea principală de formare a unei legături covalente din doi atomi de același fel.

Curba pentru energia E_- calculată cu funcția $\psi_{-}\sigma$ corespunde la o repulsie între atomi. Există trei astfel de funcții, întrucît există trei funcții de spin simetrice. Deci starea E_- este un triplet ($^3\Sigma_u^-$). Indicele u arată că funcția orbitală este antisimetrică (u=ungerade).

Starea fundamentală a moleculei de hidrogen este un singlet.

Tripletul este o stare excitată. Curba calculată, neglijînd schimbul electronilor (E'), nu poate explica formarea unui sistem stabil, întrucît minimul ei este aproape inexistent.

Funcția $\psi_{+}\cdot\sigma$ totală conține o funcție de spin care reflectă orientarea antiparalelă a spinilor electronilor. Legătura covalentă constă deci dintr-o interacțiune a celor doi electroni care își orientează antiparalel spinii. Rezultă o atracție între aceștia cu formarea unui sistem stabil. Un asemenea sistem are un caracter dinamic, nu electrostatic, ca în legătura ionică.

Există și un alt mod de înțelegere a formării legăturii covalente. Calculîndu-se liniile de izodensitate ale distribuției densității electronice $|\psi_+|^2$ și $|\psi_-|^2$, se observă că în starea de singlet norii electronici se concentrează între nuclei (fig. 3.3, *a*), pe cînd în starea de triplet norii electronici se resping (fig. 3.3, *b*).

În primul caz creîndu-se o densitate de sarcină electrică negativă între nucleii pozitivi, aceasta este capabilă să rețină pe aceștia din urmă și să formeze un sistem stabil.

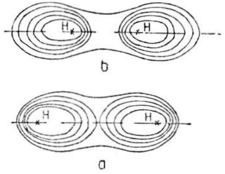


Fig. 3.3. *a* și *b*. Liniile de izodensitate ale distribuției densității electronice.
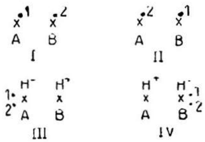


Fig. 3.4. Scheme pentru structura moleculei de H_2.

S-a obișnuit ca în metoda legăturii de valență să se dea și o altă interpretare funcțiilor de mai sus.

Astfel, fiecare produs din funcția $\varphi_A^{(1)}\cdot\varphi_B^{(2)}+\varphi_A^{(2)}\cdot\varphi_B^{(2)}$ s-a corelat cu o structură a moleculei. Primul produs s-a admis că poate fi corelat cu schema I, iar produsul al doilea cu schema II (fig. 3.4). Schema I se

referă la o structură în care electronul *1* se găsește pe nucleul A și electronul *2* pe nucleul B etc. Coexistența schemelor I și II se bazează pe imposibilitatea de a distinge între electroni.

Rezultatele de mai sus se îmbunătățesc ținînd seama de sarcinile efective pe nuclee, de polarizarea norului de electroni al unui atom de către celălalt nucleu. Ținînd seama de schemele III și IV (fig. 3.4) care reflectă un caracter ionic, funcția de undă se poate scrie astfel:

$$\psi=[\varphi_A^{(1)}\varphi_B^{(2)}+\varphi_A^{(2)}\varphi_B^{(1)}]+C[\varphi_A^{(1)}\varphi_A^{(2)}+\varphi_B^{(1)}\varphi_B^{(2)}]$$

Produsele din ultima paranteză pot fi corelate cu structurile ionice III și IV. Coeficientul C definește contribuția formelor ionice în raport cu cele covalente, din prima paranteză. Lucrînd cu funcția de mai sus S. Weinbaum [3] a calculat $C=0,175$, ceea ce corespunde la 4% pentru cele două forme ionice. Energia calculată în acest caz este 4,10 eV și $r=145$ pm care sînt în mai bun acord cu datele experimentale.

3.1.1. SIMETRIA MOLECULELOR. TABELE DE CARACTERE

Aranjamentul spațial al atomilor în molecule se înțelege ușor dacă se studiază elementele de simetrie ale acestora. Elementele de simetrie ale moleculelor sînt: *plane, axe* și *puncte* care pun în evidență poziții echivalente din moleculă. Elementele de simetrie sînt puse în evidență de operațiile de simetrie. Se cunosc următoarele operații de simetrie:

1) rotația în jurul unei axe este o operație de simetrie notată cu simbolul C. Ordinul rotației se notează cu n ca indice la C și este definit ca raportul între 360° și unghiul de rotație;

2) reflexia față de un plan de simetrie se notează cu simbolul σ;

3) inversia față de un centru de inversie care transformă orice coordonată x, y, z în $-x, -y, -z$, se notează cu simbolul i;

4) rotația urmată de reflexie, față de un plan perpendicular pe o axă, se numește *rotație improprie*, iar axa respectivă, *axă improprie* și se notează cu simbolul S;

5) rotația de 360° sau lipsa efectuării unei operații de simetrie care realizează o poziție identică cu cea inițială se numește *identitate* și se notează simbolic cu E.

Fiecare moleculă aparține la un grup punctual care este definit de numărul și felul elementelor de simetrie (numit *grup de elemente*) care au proprietatea de a se intersecta într-un punct.

Structura unei molecule se clasifică după axele proprii de rotație C_n și axele improprii de rotație. O moleculă care posedă axe de rotație de 2π aparține grupului notat simbolic E^*, cele care conțin axe în jurul cărora se pot face operații de rotație de $\frac{2\pi}{n}$ aparținînd grupurilor punctuale notate C_n, iar cele ce conțin axe improprii de rotație aparțin grupurilor notate simbolic cu S_n. Identitatea E este un caz special al lui C_n cu $n=1$, reflexia este un caz special al lui S_n cu $n=1$ și inversia i este un caz special al lui S_n cu $n=2$.

În afară de grupurile punctuale speciale I_h, O_h, T_d care se referă la simetria icosaedrică, octaedrică, tetraedrică, cele mai multe molecule anorganice aparţin grupurilor punctuale notate cu simbolurile C şi D [4]. Planele de simetrie sînt definite ca verticale, orizontale sau diedre, de unde indicii respectivi v, h şi d. Prezenţa unor axe de ordinul doi perpendiculare pe axa principală C_n defineşte grupurile punctuale D_n. Dacă în plus există un plan orizontal sau plane diedre, notaţia este D_{nh} sau D_{nd}. Exemple de molecule care aparţin celor mai comune grupuri punctuale sînt prezentate în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1

Exemple de molecule care aparţin grupurilor punctuale comune

Grup punctual	Elemente de simetrie	Molecule
C_1	E	CHFClBr
C_i	E, i	CHClBr-CHClBr
C_s	E, σ	SO_2BrF, HOCl
C_2	E, C_2	H_2O_2
C_{2v}	$E, C_2, 2\sigma_v$	$InCl_2$, SiH_2Cl_2
C_{3v}	$E, C_3, 3\sigma_v$	PCl_3, H_3GeCl
C_{4v}	$E, C_4, 4\sigma_v$	IF_5, SF_5Cl
$C_{\infty v}$	$E, C_\infty, \infty\pi_v$	NO, HCN
C_{2h}	E, C_2, σ_h, i	*trans*-N_2F_2
C_{3h}	E, C_3, σ_h, i	$B(OH)_3$
D_{2d}	$E, C_2, 2C_2, 2\sigma_d, S_4$	$H_2C=C=CH_2$
D_{3d}	$E, C_3, 3C_2, 3\sigma_d, i, S_6$	C_2Cl_6
D_{4d}	$E, C_4, 4C_2, 4\sigma_d, S_8$	S_8
D_{2h}	$E, C_2, 2C_2, 2\sigma_v, \sigma_h, i$	B_2Cl_4, B_2H_6
D_{3h}	$E, C_3, 3C_2, 3\sigma_v, \sigma_h, S_3$	BCl_3, PCl_5
D_{4h}	$E, C_4, 4C_2, 4\sigma_v, \sigma_h, i, S_4$	XeF_4, $[PtCl_4]^{2-}$
$D_{\infty h}$	$E, C_\infty, \infty C_2, \infty\pi_v, i$	CO_2, Cl_2

Cu oarecare îndemînare, se pot găsi principalele elemente de simetrie, şi deci grupul punctual căruia aparţine o anumită moleculă. Astfel, de exemplu molecula SF_6 posedă şase dublete de electroni în vîrfurile unui octaedru. Elementele de simetrie se observă în figura 3.5, adică axe C_4, C_3, C_2, plane de simetrie $3\sigma_h$ şi $6\sigma_d$, centru de simetrie în S şi axe improprii de simetrie S_6.

Modul în care operaţiile de simetrie acţionează asupra atomilor unei molecule poate fi mult sistematizat şi generalizat. În primul rînd să facem observaţia că aşa cum privim de pildă o operaţie de rotaţie a atomilor unei molecule în jurul axei, putem vorbi de modul cum se comportă un sistem de puncte care înlocuieşte atomii sau un sistem de funcţii orientate pe direcţia atomilor din moleculă. Atomii, punctele sau funcţiile formează o bază de reprezentare. Întrucît operaţiile de simetrie satis-

fac axiomele care definesc un grup, se zice că atomii unei molecule, punctele sau funcțiile care îi substituie formează o *bază de reprezentări a grupului care reprezintă molecula* respectivă.

Tabele de caractere. Cele mai importante aplicații folosesc tabele de caractere ale grupurilor care caracterizează modul cum se comportă

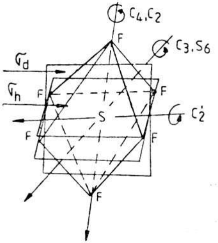


Fig. 3.5. Elemente de simetrie ale moleculei SF_6.

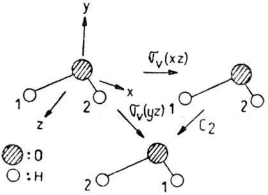


Fig. 3.6. Acțiunea unor operații de simetrie ale grupului C_{2v}.

baza de reprezentări sub acțiunea operațiilor de simetrie. Pentru a exemplifica să ne referim la tabelul de multiplicare a operațiilor de simetrie din grupul C_{2v}, (tabelul 3.2).

Tabelul 3.2

Tabele de multiplicare a operațiilor din grupul C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
E	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
C_2	C_2	E	$\sigma_v'(yz)$	$\sigma_v(xz)$
$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	E	C_2
$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v'(yz)$	$\sigma_v(xz)$	C_2	E

Astfel produsul $EE=E$ din tabel este evident întrucît a aplica succesiv identitatea unui element al bazei se obține tot identitatea, ceea ce înseamnează că elementul bazei rămîne într-o poziție neschimbată. Pentru a arăta în mod și mai intuitiv, modul de aplicare al operațiilor de simetrie la un caz concret, să ne referim la molecula de apă care aparține grupului C_{2v} (fig. 3.6).

Se poate observa din figură relația:

$$C_2\sigma_v(xz)=\sigma_v'(yz)$$

cu alte cuvinte faptul că o reflexie $\sigma_v(xz)$ urmată de o rotație C_2 este echivalentă cu o reflexie $\sigma_v'(yz)$.

Dacă se substituie, prin convenție, operațiile cu numărul 1, pentru fiecare:

E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_d'(yz)$
1	1	1	1

atunci relația de mai sus se poate scrie:

$$C_2\sigma_v(xz)=\sigma_v'(yz)=1\cdot 1=1$$

Ținînd seama de cele de mai sus, se poate substitui tabelul de multiplicare (3.2) cu tabelul 3.3 de numere. Aceste numere se numesc *caractere*. Un zero de pildă, într-o căsuță, arată că prin aplicarea succesivă a unor operații de simetrie, unui element al bazei, nu se obține o altă operație de simetrie sau element al bazei. Fiecare linie de caracter notată Γ_i se numește o *reprezentare a grupului*. Tabelul de caractere se poate simplifica grupînd împreună operațiile de simetrie în clase. Se spune despre două operații de simetrie A și B că aparțin aceleiași clase cînd există relația:

Tabelul 3.3

Tabelul de caractere al grupului C_{2v}

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1	−1
Γ_3	1	−1	1	−1
Γ_4	1	−1	−1	1

$$XAX^{-1}=B$$

Există obiceiul ca reprezentările Γ_i să se noteze cu simbolurile A, B, E sau T. Cu A și B se notează reprezentări monodimensionale, cu E bidimensionale și cu T tridimensionale. O reprezentare monodimensională arată că există un singur element al bazei care se transformă sub acțiunea operațiilor de simetrie, așa cum arată șirul respectiv de caractere. Simbolurile A și B arată specii diferite de reprezentări. De asemenea, speciile de reprezentări se mai diferențiază prin indici 1 sau 2 sau printr-un apostrof. Indicele u sau g (din germană *gerade* și *ungerade*) înseamnă simetric și antisimetric pentru molecule cu centru de simetrie și indică semnul caracterului din coloana inversiunii. Clasificarea reprezentărilor în clase permite gruparea unor reprezentări în aceeași linie, notate cu același simbol. Aceste reprezentări se numesc *ireductibile*. Prin urmare reprezentările reductibile se pot transforma în ireductibile. Caracterele ireductibile ale grupurilor sînt tabelate.

3.1.2. PROPRIETĂȚILE LEGĂTURII COVALENTE ÎN MLV

Legătura bielectronică bicentrică, adică legătura covalentă în combinații cu legături localizate (fără duble legături conjugate), are următoarele proprietăți mai bine cunoscute: este dirijată în spațiu, are lungime, energii, constante de forță și alte caracteristici bine definite.

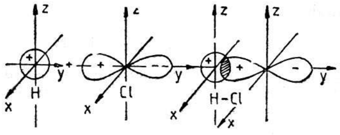


Fig. 3.7. Formarea HCl conform principiului dirijării valențelor.

Principiul dirijării valențelor. Deoarece densitatea electronică se află distribuită în spațiu în jurul nucleelor pe anumite direcții, este de așteptat ca legăturile chimice să se formeze pe direcții de maximă probabilitate de prezență a electronilor. Cu alte cuvinte, plecînd de la orbitalele atomice ca atare și ținînd seama de distribuția lor în spațiu am putea înțelege stereochimia moleculelor. Cîteva exemple vor scoate în evidență utilitatea acestui criteriu. Astfel, formarea acidului clorhidric se poate prezenta schematic ca în figura 3.7.

Deci cei doi atomi interacționează, își împerechează spinii electronilor impari, se creează o densitate de sarcină care se concentrează între nuclee, formîndu-se un sistem stabil, adică molecula de acid clorhidric.

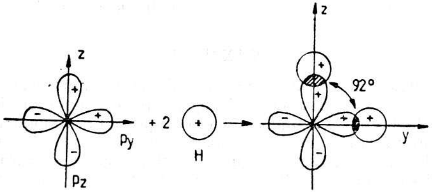


Fig. 3.8. Formarea legăturilor în H_2S.

O astfel de legătură cu simetrie de revoluție în jurul axei de legătură se numește *legătură* σ (sigma).

Un exemplu mai concludent este furnizat de molecula hidrogenului sulfurat a cărui schemă de formare a legăturilor și stereochimie se prezintă ca în figura 3.8.

Formarea legăturilor chimice are loc pe direcția de maximă densitate electronică a orbitalilor p_z și p_y ai sulfului. Electronii își împerechează spinul, între nuclee se creează o densitate de sarcină negativă și rezultă un sistem stabil. Se știe că orbitalii atomici p_z și p_y formează un unghi de 90° în atomul liber de sulf. Unghiul observat este de 92°, deci foarte apropiat de unghiul orbitalilor puri din atom. Această observație ne îndreptățește să credem că legătura chimică se face prin intermediul orbitalilor puri. Cele două legături σ formează un unghi, ceea ce conferă moleculei un moment de dipol permanent.

Structura hidrurilor din grupa VA prezintă următoarea secvență a unghiurilor dintre legături NH_3 (107°), PH_3 (94°), AsH_3 (92°) și SbH_3 (92°). Cum legăturile chimice se fac prin cei trei orbitali p care formează unghiuri de 90°, ar trebui ca unghiurile să se apropie de această valoare, dar în amoniac abaterea este mai mare. Una din explicații ar fi aceea că odată cu creșterea numărului atomic descrește diferența dintre electronegativitățile celor doi atomi, caracterul ionic al legăturii scade, repulsia dintre protoni este mai mică.

Se poate conchide că în timp ce legătura prin orbitali s puri depinde numai de distanța r, formarea unor legături prin orbitali p, d și f puri depinde de direcția densității maxime a sarcinii electronului.

După formarea unei legături σ în unele molecule există posibilitatea formării unor legături multiple, cu electronii care rămîn necuplați. Astfel de exemplu, în molecula de azot N≡N după formarea unei legături σ prin orbitalii p_y ai celor doi atomi, ceilalți doi orbitali p_x și p_z interacționează formînd două legături covalente numite *legături* π (fig. 3.9).

În schița din fig. 3.9 suprapunerea orbitalilor p_z și p_x a fost figurată prin săgeți pentru a nu aglomera desenul. Se observă însă, din figura 3.10, formarea unei legături π prin suprapunerea unor orbitali p_z și d_{yz}.

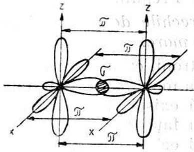


Fig. 3.9. Formarea legăturilor în molecula de azot.

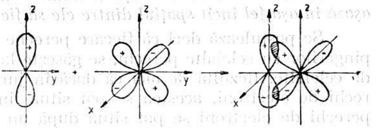


Fig. 3.10. Formarea unei legături π prin suprapunerea orbitalilor p_z și d_{yz}.

Legăturile π nu au simetrie de revoluție pe direcția legăturii. Existența a două legături π perpendiculare între ele se numește *legătură covalentă* δ.

Stereochimia compușilor elementelor din blocurile *s* **și** *p*. Stereochimia se ocupă cu structura spațială a moleculelor și ionilor. Ea studiază geometria moleculelor în corelație cu configurația lor electronică.

Le Bell și van't Hoff [5] au sugerat că orientarea valențelor carbonului este dirijată după vîrfurile unui tetraedru regulat.

Metodele mecanic-cuantice de interpretare a legăturii chimice își propun stabilirea geometriei moleculelor. În cadrul acestor teorii s-au elaborat următoarele modele de stabilire a stereochimiei moleculelor:

— modelul VSEPR [6] sau modelul Gillespie;

— modelul legăturilor tricentrice;

— modelul valențelor dirijate, VD [7];

— modelul orbitalilor moleculari.

Fiecare model propus are anumite avantaje, nici-unul însă nu reușește să explice toate faptele experimentale.

Pentru a stabili geometria unei molecule este necesar să se cunoască numărul de legături σ realizate de atomul *A* cu liganzii *B*, orientarea lor spațială reciprocă (deci unghiul dintre legături) și lungimea legăturilor σ. Legăturile multiple de tip π, δ și φ influențează lungimea legăturilor, dar nu au efect determinant asupra geometriei moleculare.

Modelul VSEPR (Valence Shell Electrons Pair Repulsions). Ideea de bază a acestui model este aceea că *geometria moleculei este determinată de repulsia dintre perechile de electroni ce se găsesc în stratul de valență.*

Electronii din stratul de valență pot fi implicați în formarea de legături covalente σ. Numărul de legături σ se notează cu *N*. Pot exista perechi neparticipante la legături. Numărul de perechi neparticipante la legături se notează cu *n*. Molecula este reprezentată prin formula AB_lE_n, unde A este atomul central al moleculei, B sînt liganzii, *l* — numărul perechilor de electroni de legătură, E — perechile de electroni neparticipanți care pot fi în număr *n*.

Modelul *Gillespie* [6] se aplică ținînd seama de 4 reguli.

1. *În stratul de valență a unui atom A perechile de electroni se așază în așa fel încît spațiul dintre ele să fie cît mai mare.*

Se postulează deci că fiecare pereche de electroni, ca urmare a respingerilor cu celelalte perechi, se găsește la distanța maximă posibilă față de celelalte. Rezultă de aici că dacă în jurul lui *A* există doar două perechi de electroni, acestea se pot situa linear una față de cealaltă; trei perechi de electroni se pot situa după un triunghi echilateral, iar patru perechi după un tetraedru ș.a.m.d. Ordonarea sterică funcție de numărul perechilor de electroni este redată în tabelul 3.4.

2. *Perechile de electroni neparticipanți ocupă un spațiu, pe suprafața moleculei, mai mare ca cei participanți la legături.*

Este rezonabil de acceptat că perechile de electroni neparticipanți (pe care le vom nota *n*) ocupă un spațiu mai mare comparativ cu perechile participante *l*. Perechile *n* se găsesc sub atracția unui singur nucleu, iar cele *l* sub atracția a două nuclee. Al doilea argument este repulsia electrostatică între cei doi electroni, mai mare în perechea *n*.

Tabelul 3.4

Forma moleculei funcție de numărul perechilor de electroni

Numărul perechilor de electroni	Tip de moleculă	Forma moleculei
2	AB_2	liniară
3	AB_3	triunghiular echilaterală
3	AB_2E	unghiulară
4	AB_4	tetraedrică
4	AB_3E	trigonal piramidală
4	AB_2E_2	unghiulară
5	AB_5	trigonal bipiramidală
5	AB_4E	bisfenoidă
5	AB_3E_2	formă de T
5	AB_2E_3	lineară
6	AB_6	octaedrică
6	AB_5E	tetragonal piramidală
6	AB_4E_2	plan pătrată
7	AB_7	pentagonal bipiramidală
7	AB_6E	octaedru monopiramidat
8	AB_8	antiprismă tetragonală
9	AB_9	prismă trigonală tripiramidată

Drept consecință perechea *l* se repartizează mai mult în orbitali dispuși între nuclee, iar cea *n* în orbitali dispuși unghiular astfel:



Pereche neparticipantă n



Pereche participantă l

Perechile *l* creează două sarcini negative concentrate în jurul unei legături de valență. Electronii de legătură *l* sînt relativ difuzi între atomi, de unde rezultă că densitatea electronică netă între cei doi atomi A—B este mai mică decît două sarcini negative elementare. Drept urmare apar

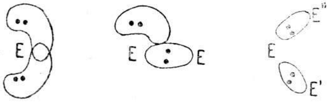


Fig. 3.11. Interacții între perechi de electroni.

forțe de repulsie între perechile de electroni. Acestea sînt mari pentru interacții între perechi de electroni neparticipanți (*n*/*n*), mai mici pentru interacții între perechi neparticipante — perechi participante (*n*/*l*) și chiar mai slabe pentru interacții între perechi participante (*l*/*l*) (fig. 3.11).

Repulsiile vor fi cu atît mai mici cu cît unghiul dintre legături va fi mai mare. La 90° repulsia este maximă, iar la 180° minimă.

Să considerăm stereochimia compușilor cu patru perechi de electroni. Dacă toate patru perechile sînt de legătură sau de nelegătură, atunci vor fi distribuite spațial după un tetraedru regulat cu unghiuri de 109°28′. O singură pereche din cele patru dacă va fi neparticipantă și trei de legătură AB_3E, cea neparticipantă va ocupa un spațiu mai mare pe suprafața moleculei. Repulsia celor trei perechi participante la legături de către dubletul neparticipant conduce la o distorsionare a tetraedrului regulat în sensul micșorării unghiului de 109°28′.

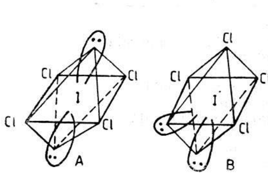


Fig. 3.12. Structura ionului ICl_4^- în modelul repulsiei perechilor de electroni.

La molecule cu cinci perechi de electroni tip AB_4E, AB_3E_2 cu simetrie trigonal bipiramidală, se pune întrebarea dacă perechile de electroni neparticipante vor prefera poziții axiale sau ecuatoriale în bipiramida trigonală. Rezultate practice confirmă regula a doua, deoarece perechile de electroni neparticipanți, ocupînd un unghi diedru mai mare, vor prefera pozițiile ecuatoriale.

Să luăm în considerare sisteme cu șase perechi de electroni prezente în combinația ICl_4^- (fig. 3.12). Ionul ICl_4^- are șase perechi de electroni în jurul atomului de iod. În mod normal aranjamentul a șase perechi de electroni este cel octaedric regulat. Schițînd posibilitățile de aranjare a ionilor Cl^- apar două structuri. Prima *A*, în care cei patru atomi de clor sînt coplanari cu iodul, iar perechile neparticipante perpendiculare pe plan. O altă posibilitate, *B*, ar fi ca trei atomi de clor să fie în planul iodului, iar al patrulea atom de clor să fie perpendicular pe plan. Structura observată experimental este cea de plan-pătrat *A*. Această structură rezultă ca cea mai probabilă și în interpretarea VSEPR, care prevede o energie de repulsie maximă, atunci cînd două perechi de electroni neparticipanți sînt situate la 90° (ca în exemplul *B*) și minimă la 180° (în *A*).

Constatăm că în structura *A* există patru interacții l/l, o interacție n/n și opt interacții n/l. Interacția n/n este foarte slabă, fiind la 180°. Aceste ultime opt interacții sînt transformate în structura *B* în șase n/l, iar două au devenit una n/n și cealaltă l/l. Apariția unei interacții n/n la 90° conduce la structura bogată în energie (datorită repulsiilor suplimentare), deci complet nefavorabilă (în *B*).

Al doilea exemplu este ClF_3 cu o orientare trigonal bipiramidală a perechilor de electroni ai clorului. Se pot considera trei structuri *A*, *B*, *C*. În structura *A* există două perechi de electroni neparticipanți în planul ecuatorial, în structura *B* o singură legătură, iar în *C* ambele sînt în

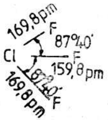
planul axial. Structura determinată experimental este în formă de *T*,



A) $n/n=0$	*B*) $n/n=1$	*C*) $n/n=0$
$n/l=4$	$n/l=3$	$n/l=6$
$l/l=2$	$l/l=2$	$l/l=0$

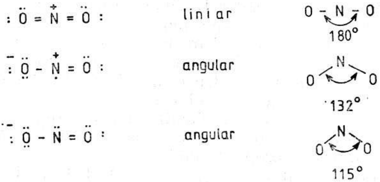
deci forma *A* cu simetria C_{2v}. Ordinea stabilității este deci $A>B$ sau *C*. Principalul criteriu de judecată în VSEPR este unghiul de 90° între perechile de electroni neparticipanți cînd repulsia lor este maximă și cel de 180° care dă naștere la repulsie minimă și care nu se ia în considerare mai sus. Compararea lui *A* cu *B* indică conversia unei repulsii n/l în repulsie n/n, deci repulsie mai puternică. Între *A* și *C* avem conversia a două perechi l/l în două n/l, deci tot repulsie mai puternică. Forma *A* va fi deci preferată.

Legăturile Cl—F axiale trebuie să fie mai lungi ca cele ecuatoriale deoarece sînt constituite din interacțiunile a două perechi n/l și una l/l (la$<$120°) în timp ce legătura Cl—F ecuatorială este realizată din două interacțiuni l/l (la 120°). Aceste previziuni ale modelului se verifică în realitate, spectroscopia cu microunde furnizînd valorile din schița alăturată.



Trebuie să facem încă o dată distincția dintre structura moleculară determinată experimental și orientarea perechilor de electroni care nu se poate determina experimental.

Un alt exemplu interesant este cel al seriei NO_2^+, NO_2, NO_2^- care diferă fiecare printr-un electron și o mare reducere a unghiurilor dintre legăturile N—O de la NO_2^+ la NO_2^-:



Se observă apariția în serie a electronilor neparticipanți pe azot, care resping electronii celorlalte legături micșorînd unghiul.

3. *Cu cît crește electronegativitatea ligandului, cu atît crește unghiul dintre legături*

$$NH_3 \quad PH_3 \quad AsH_3 \quad SbH_3; \quad H_2O \quad H_2S$$

$$107° > 94° > 92° = 92°; \quad 104{,}5° > 92{,}5°$$

Perechea de electroni de legătură este mai aproape de O în H_2O decît de S în H_2S în acord cu electronegativitatea mai mare a oxigenului (3,5) față de cea a sulfului (2,5), astfel încît în moleculele de apă repulsia între perechile de electroni de legătură este mai mare. Efectul perechilor de electroni neparticipanți asupra unghiului legăturii în apă este mai mic decît în H_2S. Drept consecință unghiul dintre cele două legături O—H ale apei este mult mai mare.

Compararea NH_3 cu NF_3 cu unghiurile de 107° și respectiv 102° conduce la remarca unei abateri de la modelul VSEPR, deoarece diferența mică între unghiuri nu se poate atribui lipsei de repulsie între electronii neparticipanți ai fluorului. Se acceptă că la compușii la care există atomi de fluor terminali, repulsiile sînt mai mici. Electronegativitatea foarte mare a fluorului conduce la o atragere spre el a electronilor de legătură. Tot așa nucleul de fluor atrage foarte puternic electronii săi de nelegătură, a căror densitate se contractă, crescînd deci repulsiile n/l.

4. *Două perechi de electroni ale unei duble legături și respectiv trei perechi dintr-o triplă legătură reclamă mai mult spațiu decît o pereche de electroni dintr-o simplă legătură*

Această regulă este în concordanță cu faptele experimentale care atestă că unghiurile la care participă duble legături sînt mai mari ca cele la care participă doar legături simple.

Ultimile două reguli acționează simultan, astfel încît la halogenurile de carbonil diferența dintre unghiurile FCF—FCO=126—108=18° este mai mică decît diferența ClCCl—ClCO=124—111=13°, deoarece electronegativitatea fluorului este 4,0 mai mare decît a clorului care este 3,0.

Utilizarea modelului VSEPR al lui *Gillespie* simplifică mult stabilirea configurațiilor moleculare mai ales la compușii elementelor *s* și *p*. Determinarea lui n din formula AB_lE_n, pe baza structurii atomului A și a numărului de legături, conduce la stabilirea în mod formal a geometriei, independent de natura liganzilor B, chiar dacă ei sînt diferiți. În aceeași configurație sterică pot fi încadrate molecule din diferite clase de combinații realizate de oricare dintre elementele sistemului periodic. Nu înseamnează că natura liganzilor nu influențează geometria moleculară.

Identitatea structurilor pentru compuși diferiți (halogenuri, hidruri, oxizi, oxocompuși și existența unei corelații structură proprietăți) conduce la ideea că o clasă de combinații nu poate reprezenta un criteriu general de clasificare deoarece nu se constată o legătură generalizabilă între clasa de compuși și proprietățile lor.

Spre exemplu speciile: NH_3, SO_3^{2-}, H_2SO_3, H_3O^+, NF_3, NH_2Cl, $NHCl_2$, NH_2OH, $N(CH_3)_3$, PF_3, PCl_3, PBr_3, PI_3, H_3AsO_3, ClO_3^-, $HClO_3$, XeO_3 au, toate, configurația AB_3E, în forma de piramidă trigonală turtită cu perechea de electroni neparticipanți în vîrf.

Modelul VSEPR conduce la interpretări concordante cu practica pentru compușii simpli ai elementelor din grupele A.

În cazul elementelor blocului *d* trebuie ținut seama de faptul că la formarea legăturilor participă electroni din orbitali $(n-1)d$ concomitent cu electroni de pe ultimul strat. Uneori, o parte din electronii din $(n-1)d$ rămîn inerți, fără participare la determinarea geometriei cum o fac electronii interiori. În aceste cazuri se obțin rezultate mai bune prin aplicarea conceptelor privind combinațiile complexe.

Modelul legăturilor tricentrice (LTC). Modelul LTC s-a dezvoltat în cadrul metodei OM. Se acceptă două ipoteze:

— participarea orbitalilor *d* exteriori atomului central este atît de mică, încît poate fi neglijată;

— în moleculele AB_n în care apar frecvent unghiuri de 90° sau de 180°, legăturile provin din orbitali perpendiculari unul pe celălalt, deci din orbitali *p*.

Să luăm exemplul legăturii bielectronice-bicentrice care provine din suprapunerea orbitalilor *p* ai atomului central cu formare de legături σ cu cei doi atomi exteriori. Dacă molecula se încadrează în regula octetului, adică posedă în stratul de valență 8 electroni, sau mai puțini, atunci i se aplică conceptul VD.

Conceptul LTC a fost elaborat în vederea explicării moleculelor cu cinci sau mai multe perechi de electroni. În molecula AB_4E, atomul central utilizează orbitalii p_x și p_y, iar atomii B și pe cei p_z, formîndu-se doi orbitali extinși pe trei centre în care există cîte patru electroni, perechea de electroni de nelegătură rămînînd situată într-un orbital *s*, deci fără influență asupra geometriei.

La fel se postulează că în moleculele AB_3E_2 atomul A utilizează orbitalul *p* pentru a forma o legătură de 2 electroni pe 2 centre, iar în cazul unităților BAB se formează o legătură de 3 centre, cu 4 electroni, restul electronilor rămînînd în orbitali *s* sau în cei *p* neparticipanți. Pentru moleculele octaedrice se utilizează 3 legături pe 3 centre fiecare cu cîte 4 electroni, legăturile fiind perpendiculare una pe cealaltă, iar pentru cazul AB_5E se utilizează două legături pe trei centre cu patru electroni și o legătură pe două centre cu doi electroni.

Modelul LTC reușește să explice, cel puțin calitativ, modificarea lungimii legăturilor în molecule și rezultatele concordă bine cu experiența. Toate legăturile scurte sînt formate din perechi de electroni pe două centre, iar legăturile lungi din patru electroni extinși pe trei centre.

Din succinta prezentare de mai sus, reținem faptul că fiecare model are calitățile sale. Prin faptul că utilizează puține premise și prin lipsa totală a aparatului matematic aplicat în cazul mecanicii cuantice, modelul VSEPR este cel mai simplu.

Modelul VD exagerează în participarea orbitalilor *d* la legături hibride. Rezultatele mai recente ne arată că niciodată contribuția orbitalilor *d* nu este la fel de importantă ca acelor *s* sau p în orbitalii hibrizi. Mai mult, în ioni ca ICl_2^- și ICl_4^- contribuția orbitalilor *d* este foarte mică. Structuri mai fine SeX_6^{2-} și TeX_6^{2-} ca și molecule tip AB_3E_2 sau AB_5E

nu mai pot fi explicate de modelul VD. Modelul LTC exagerează prin abandonarea totală a orbitalilor *d*, ceea ce este iarăşi nerealist, ca şi renunţarea la participarea orbitalilor *s*.

După cum rezultă din cercetări privind moleculele PF_5 şi PBr_5, orbitalii *s* au o importantă participare la legătura σ dintre A—B şi nu pot fi neglijaţi.

Modelul valenţelor dirijate (orbitalilor atomici hibrizi). Explicarea stereochimiei unei molecule, utilizînd orbitalii atomici puri din atom pentru calculul distribuţiei densităţii electronice pe baza căreia se pot prevedea direcţiile de legătură, nu duce adesea la rezultate conforme cu experienţa.

În primul rînd elementele formează frecvent un număr mai mare de legături decît numărul electronilor impari pe care îl posedă, apţi pentru împerechere. Astfel, de exemplu, luînd în considerare structura stării fundamentale a beriliului ($1s^22s^2$) şi a carbonului ($1s^22s^22p^2$), ar trebui ca primul să funcţioneze ca zerovalent, iar al doilea ca bivalent. Se ştie că beriliul este un element bivalent, iar carbonul tetravalent. Acest fapt se poate explica printr-o excitare a electronilor cu crearea unor stări cu doi şi respectiv patru electroni impari:

$$Be(1s^22s^2) \rightarrow Be(1s^22s^12p_x^1)$$

$$C(1s^22s^22p^2) \rightarrow C(1s^22s^12p_x^12p_y^12p_z^1)$$

Încercînd să explicăm structura moleculei de BCl_3 prin orbitali atomici puri (fig. 3.13), ar trebui ca unul dintre unghiuri să fie 90° şi celelalte două diferite. Experimental se observă unghiuri de 120° (fig. 3.14) şi o structură plană.

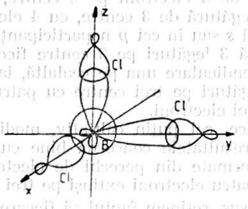


Fig. 3.13. Stereochimia moleculei BCl_3 după teoria valenţelor dirijate prin orbitali puri.

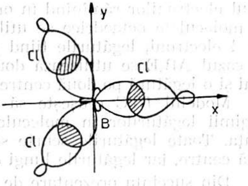


Fig. 3.14. Stereochimia moleculei BCl_3 după teoria valenţelor dirijate prin orbitali hibrizi.

Structura BCl_3 observată experimental se poate explica introducînd conceptul de orbitali hibrizi. Orbitalii hibrizi sînt combinaţii liniare ale orbitalilor puri. Ei au următoarele proprietăţi: a) au alte proprietăţi direcţionale decît cei puri; b) sînt echivalenţi din punct de vedere energetic; c) sînt mai apţi pentru a forma legături decît orbitalii puri.

Hibridizarea digonală. Se cunoaşte faptul că molecula BeH_2 are structură liniară. Cele două legături sînt echivalente, ceea ce nu ar trebui să fie dacă am utiliza orbitalii atomici puri $2s$ şi $2p_x$ ai beriliului. Structura BeH_2 se poate explica dacă se construiesc doi orbitali hibrizi a căror densitate electronică să fie maximă pe două direcţii opuse ce fac între ele un unghi de 180°. Amplasarea moleculei într-un sistem de coordonate se poate observa în figura 3.15.

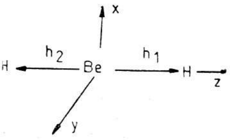


Fig. 3.15. Sistemul de coordonate ale moleculei BeH_2.

Molecula aparţine grupului punctual $D_{\infty h}$. Substituim orbitalii hibrizi ipotetici cu doi vectori h_1 şi h_2 care se comportă sub acţiunea operaţiilor de simetrie ca şi orbitalii hibrizi. Aplicînd operaţiile de simetrie ale grupului $D_{\infty h}$ celor doi vectori, se obţine tabelul de caractere 3.5, care conţine pe ultima linie caracterele reprezentărilor reductibile. Reprezentarea formată de o bază compusă din două funcţii (h_1, h_2) se poate reduce aşa cum arată tabelul, format din cifrele $+1$ şi -1, care furnizează reprezentări monodimensionale ireductibile. Caracterul identităţii dă ordinul reprezentării. Pe prima coloană reprezentările sînt date cu simboluri care definesc stări energetice ale moleculei. Ultima coloană arată orbitali s şi p_z care descriu stările Σ_g^+ şi Σ_u^+. Analizînd tabelul 3.5, se observă că reprezentarea reductibililă

Tabelul 3.5

Caracterele reprezentărilor moleculei BeH_2

$D_{\infty h}$	$E \ldots 2C_{\varnothing}$		$C_2 \infty \sigma_v$		$i \ldots 2S_{\varnothing}$		$\sigma_{h\infty}$	C_2	
Σ_g^+	1	1	1	1	1	1	1	1	s
Σ_u^+	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	p_z
Σ_g^-	1	1	1	−1	1	1	1	−1	
Σ_u^-	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	
$\vdots$									
h_1	h_1	h_1	h_1	h_1	h_2	h_2	h_2	h_1	
h_2	h_2	h_2	h_2	h_2	h_1	h_1	h_1	h_2	
(h_1, h_2)	2	2	2	2	0	0	0	0	

generată de cei doi vectori este suma reprezentărilor Σ_g^+ şi Σ_u^+ ale grupului $D_{\infty h}$. Deci urmează că orbitalii atomici hibrizi ai beriliului pot fi descrişi de orbitalii atomici $2s(\Sigma_g^+)$ şi $2\ p_z(\Sigma_u^+)$. În consecinţă vom reprezenta pe h_1 prin combinaţia:

$$h_1 = a\Phi_s + b\Phi_z$$

și pe h_2 prin combinația ortogonală ($ab-ba=0$):

$$h_2=b\Phi_s+a\Phi_z$$

Echivalența acestor doi orbitali implică următoarea relație între h_1 și h_2:

$$ih_1=h_2$$

sau

$$i(a\Phi_s+b\Phi_z)=b\Phi_s-a\Phi_z$$

$$a\Phi_s-b\Phi_z=b\Phi_s-a\Phi_z.$$

Ultima relație cere ca $a=b$. Dacă h_1 este normată, se poate scrie:

$$\int h_1^2 d\tau=a^2\int\Phi_s^2\, d\tau+a^2\int\Phi_z^2\, d\tau+2a^2\int\Phi_s\Phi_z\, d\tau=2a^2=1$$

de unde $a=\sqrt{\frac{1}{2}}$. Cu cele de mai sus formele orbitalilor atomici hibrizi sînt:

$$h_1=\sqrt{1/2}\ (\Phi_s+\Phi_z)$$

$$h_2=\sqrt{1/2}\ (\Phi_s-\Phi_z).$$

În cele de mai sus s-au obținut doi orbitali echivalenți care formează între ei un unghi de 180°, capabili să formeze două legături σ. O astfel de hibridizare se numește *hibridizare digonală* și este notată simbolic *sp*. Hibridizarea atomului de beriliu cu formarea dihidrurii BeH_2 se mai poate reprezenta ca în figura 3.16.

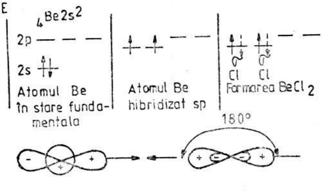


Fig. 3.16. Hibridizarea atomului de beriliu și formarea combinației BeH_2.

Legături hibride *sp* se găsesc în mulți compuși ($BeCl_2$, CO_2, CS_2, N_2O, HCN, C_2H_2).

Hibridizarea trigonală. Cunoscînd faptul că molecula BCl_3 posedă o structură plană și aparține grupului punctului D_{3h}, precum și faptul că legăturile se realizează prin cei trei electroni ai borului se pot găsi ușor orbitali hibrizi printr-o metodă generală, folosind operațiile de simetrie

ale grupului respectiv. Să construim deci trei orbitali hibrizi trigonali în planul xy. Grupul D_{3h} conține operațiile: E, $2C_3$, $3C_2$, $3\sigma_v$, $2S_3$, σ_h. Să evidențiem primul orbital în direcția x și să scriem forma sa generală:

$$\psi_1=a_1s+b_1p_x+c_1p_y.$$

Rezultă imediat că $c_1=0$, deoarece orbitalul p_y are o amplitudine nulă pe direcția x. Ceilalți doi orbitali vor fi în al doilea și al treilea cadran și orbitalii puri p_x și p_y ca și s vor contribui la formarea lor. Acestea se pot scrie astfel:

$$\psi_2=a_2s-b_2p_x+c_2p_y \quad \text{și} \quad \psi_3=a_3s-b_3p_x-c_3p_y.$$

Semnele țin seamă de faptul că lobii funcțiilor p_x și p_y sînt negativi în cadranele respective. Printr-o rotație $2\pi/3$ orbitalul hibridi ψ_2 trebuie să se transforme în ψ_1:

$$C_3(a_2s-b_2p_x+c_2p_y)=a_1s+b_1p_x+op_y.$$

Ținînd seama că la rotația unui punct dintr-un plan x, y cu un unghi α, între coordonatele x, y și cele obținute după rotație x' și y' există relația:

$$x'=x\cos\alpha-y\sin\alpha$$

$$y'=x\sin\alpha+y\cos\alpha$$

care se poate scrie sub formă matriceală în cazul în care $\alpha=120°$ adică este vorba de o rotație C_3, matricea este:

C_3	x'	y'
x	$-1/2$	$-\sqrt{3/2}$
y	$\sqrt{3/2}$	$-1/2$

Se poate aplica operația de rotație astfel:

$$C_3p_x=p_x\cos\alpha-p_y\sin\alpha=p_x\cos 120°-p_y\sin 120°=-\frac{1}{2}p_x-\sqrt{\frac{3}{2}}p_y$$

și

$$C_3p_y=p_x\sin\alpha+p_y\cos\alpha=p_x\sin 120°+p_y\cos 120°=\sqrt{\frac{3}{2}}p_x-\frac{1}{2}p_y$$

Substituind în relația de mai sus se obține:

$$a_2s+\left(\frac{1}{2}b_2+\frac{\sqrt{3}}{2}c_2\right)p_x+\left(\frac{\sqrt{3}}{2}b_2-\frac{1}{2}c_2\right)p_y=a_1s+b_1p_x+op_y.$$

Pentru ca această relație să fie verificată trebuie ca fiecare orbital atomic din cei doi membri să aibă aceeași coeficienți.
Deci:

$$a_1=a_2, \quad c_2=\sqrt{3}b_2 \quad \text{și} \quad b_1=2b_2.$$

În continuare se poate face o rotație asupra lui ψ_3 care să se transforme în ψ_1 sau o reflexie a lui ψ_3 în raport cu planul xz care transformă pe ψ_3 în ψ_2. Prin această operație se pot obține relații între coeficienții a_3, b_3, c_3 și coeficienții a_2, b_2, c_2. În acest ultim caz se poate scrie:

$$\sigma_{xz}(a_3s-b_3p_x-c_3p_y)=a_2s-b_2p_x+c_2p_y.$$

Operînd în primul membru, se obține

$$a_3s-b_3p_x+c_3p_y=a_2s-b_2p_x+c_2p_y.$$

De aici rezultă următoarele relații între coeficienți:

$$a_2=a_3,\ b_2=b_3,\ c_2=c_3.$$

Ținînd seama de relațiile de normare și ortogonalitate se poate scrie:

$$a_2^2+b_2^2+c_2^2=1$$

și

$$a_2a_3+b_2b_3-c_2c_3=0$$

Se poate observa că pentru determinarea coeficienților funcțiilor hibride ψ_1, ψ_2 și ψ_3 sînt necesare nouă relații între coeficienți, ceea ce deja s-a obținut mai sus. Aceste relații rezolvate furnizează coeficienții funcțiilor hibride care sînt:

$$\psi_1=\frac{1}{\sqrt{3}}(s+\sqrt{2}\,p_x)$$

$$\psi_2=\frac{1}{\sqrt{3}}\left(s-\sqrt{\frac{1}{2}}\,p_x+\sqrt{\frac{3}{2}}\,p_y\right)$$

$$\psi_3=\frac{1}{\sqrt{3}}\left(s-\sqrt{\frac{1}{2}}\,p_x-\sqrt{\frac{3}{2}}\,p_y\right)$$

Aceste expresii arată că ψ_1 este dirijată pe direcția axei x și deci p_y nu contribuie la aceasta. Pe de altă parte se poate observa calitativ că ψ_2 este în cadranul doi și deci este formată din orbitalii s, $-p_x$ și p_y de unde semnele funcției ψ_2 de mai sus.

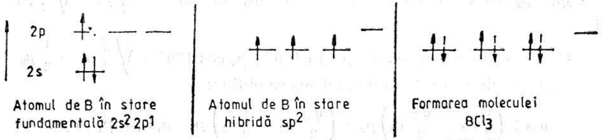


Fig. 3.17. Hibridizarea trigonală și formarea BCl_3.

Orbitalii hibrizi au fiecare 1/3 caracter s și 2/3 caracter p, sînt deci echivalenți. Se poate ușor constata că acești orbitali hibrizi formează între ei unghiuri de 120°. În mod simplist hibridizarea trigonală se poate prezenta ca în figura 3.17.

Formarea orbitalilor hibrizi prin amestecul a doi orbitali puri p_x și p_y cu unul s se mai poate prezenta schematic ca în figura 3.18.

Se poate constata că orbitalii hibrizi sînt mai extinși în spațiu decît cei puri. De aici se poate trage concluzia că ei sînt mai apți pentru a forma legături decît cei puri. Hibridizarea trigonală se găsește în molecule, ioni, radicali (BF_3, BCl_3, BO_3^{3-}, CO_3^{2-}, NO_3^-, $—CH_3$ etc.). Trebuie

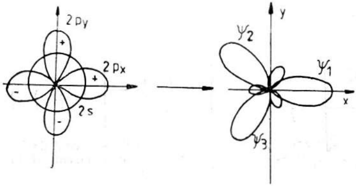


Fig. 3.18. Orbitali hibrizi în BCl_3.

făcută observația că în cazul în care specia respectivă conține legături duble, una dintre legături implicată în hibridizare este o legătură σ pe cînd a doua este o legătură π. Există și alte tipuri de hibridizări trigonale ca dp^2 și d^2s, precum și altele de piramidă trigonală p^3 sau f^3.

Hibridizarea tetraedrică. Trebuie remarcat că o combinație liniară de orbitali care să reprezinte orbitali hibrizi nu poate fi formată alegînd la întîmplare tipurile de orbitali puri. În teoria grupurilor se poate arăta că funcțiile s, p_x, p_y și p_z pot constitui o bază cu care să se construiască patru funcții hibride dirijate spre vîrfurile unui tetraedru. Utilizînd un procedeu ca mai sus, se găsește următorul set de orbitali hibrizi tetraedrici:

$$\psi_1=\frac{1}{2}(s+p_x+p_y+p_z)$$

$$\psi_2=\frac{1}{2}(s+p_x-p_y-p_z)$$

$$\psi_3=\frac{1}{2}(s-p_x+p_y-p_z)$$

$$\psi_4=\frac{1}{2}(s-p_x-p_y+p_z).$$

Aceste funcții, combinații linare ale orbitalilor puri, se comportă sub acțiunea operațiilor de simetrie, (E, $8C_3$, $3C_2$, $6S_4$ și $6\sigma_d$) ale grupului tetraedric T_d ca și grupul de puncte din vîrful tetraedrului sau, altfel spus, ca și o moleculă de tip AB_4 cu atomii B în vîrfurile tetraedrului și A în centru. Principalele proprietăți ale funcțiilor hibride sînt: ele au 1/4 caracter s și 3/4 caracter p, fiecare; sînt dirijate în spațiu spre vîr-

furile unui tetraedru regulat, deci fac între ele unghiuri de 109°28′; sînt toate echivalente; au proprietăți de legătură (de suprapunere cu alți orbitali) mai bune decît cele pure, deci sînt mai apte de a forma legături decît cele pure. Funcțiile hibride de mai sus arată direct, de pildă că ψ_1 este dirijată pe direcția (1 1 1). Direcțiile lor pot fi ușor schematizate, admițînd că tetraedrul derivă dintr-un cub (fig. 3.19), în care se observă

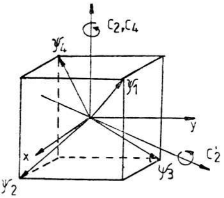


Fig. 3.19. Figurarea orbitalilor sp^3 în octaedru.

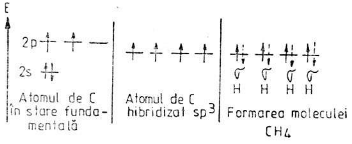
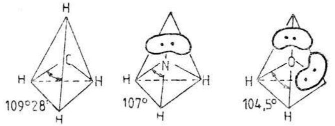


Fig. 3.20. Hibridizarea sp^3 în carbon.

și cîteva operații de simetrie. Hibridizarea sp^3 și structura metanului se poate schița în mod calitativ ca în figura 3.20.

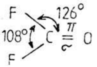
Există mulți compuși chimici în care apare hibridizarea tetraedrică (BF_4^-, CH_4, NH_4^+, BH_4^-, diamant etc.). Există și alte tipuri de hibridizări cu numărul de coordinație patru. Menționăm hibridizarea sd^3 în oxoanioni ca VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MnO^{4-} etc. sau de tip sf^3 relevată de unii compuși ai lantanidelor și actinidelor. Tipul de hibridizare spd^2 se observă în cazul tetrahalogenurilor de siliciu, germaniu, staniu, plumb sau în ionii PO_4^{3-} SO_4^{2-}, ClO_4^- etc. Hibridizările spd^2, dp^3, d^3p reprezintă tetraedri neregulați. Într-un număr mare de compuși, pe lîngă legăturile σ apar legături π. Astfel, legăturile σ hibride de tip sp^3 pot fi însoțite de legături π puternice (d^2) și π slabe (d^3). Se poate trage concluzia că prevederile teoriei

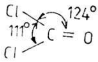
Fig. 3.21. Deviația unghiurilor datorită repulsiei electronilor neparticipanți.



hibridizării nu trebuie privite rigid. În figura 3.21 se poate observa deviația de la structura strict tetraedrică prevăzută de hibridizarea sp^3 la CH_4, NH_3 și H_2O. Modelul VESPR aduce o contribuție, în sensul că explică micșorarea unghiurilor prin repulsia între dubletele neparticipante (fig. 3.21).

Cele de mai sus sînt în acord cu regula conform căreia *unghiul unei legături covalente descrește odată cu creșterea electronegativității elementului.* De asemenea, legăturile duble sau triple determină lărgirea unghiurilor în care sînt implicate și micșorarea celor adiacente acestora, cum se poate observa în exemplul de mai jos:





Hibridizarea octaedrică. Odată cu participarea orbitalilor *d* la procesul de hibridizare, numărul tipurilor de hibridizare crește la peste patruzeci. Numai unele dintre acestea formează legături stabile. Un compus octaedric, cum ar fi de exemplu SF_6, posedă o serie de elemente de simetrie dintre care unele se pot observa în figura 3.5. Totalitatea elementelor de simetrie și deci a operațiilor de simetrie corespunzătoare lor ca și a reprezentărilor ireductibile ale sistemului de caractere ale grupului octaedric O_h se observă în tabelul 3.6. Pe ultima coloană a tabelului 3.6 se observă orbitali *s*, *p* și *d* care se comportă sub acțiunea operațiilor

Tabelul 3.6

Sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric O_h

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$\left(\begin{matrix}3C_2\\=C_4^2\end{matrix}\right)$	i	$6S_4$	$8S_2$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	Orbitali s. p. d
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	—1	—1	1	1	—1	1	1	—1	
E_g	2	—1	0	0	2	2	0	—1	2	0	$2z^2—x^2—y^2$ $x^2—y^2$
T_{1g}	3	0	—1	1	—1	3	1	0	—1	—1	
T_{2g}	3	0	1	—1	—1	3	—1	0	—1	1	xy, yz, zx
A_{1u}	1	1	1	1	1	—1	—1	—1	—1	—1	
A_{2u}	1	1	—1	—1	1	—1	1	—1	—1	1	
E_u	2	—1	0	0	2	—2	0	1	—2	0	
T_{1u}	3	0	—1	1	—1	—3	—1	0	1	1	x, y, z
T_{2u}	3	0	1	—1	—1	—3	1	0	1	—1	

de simetrie ale grupului octaedric ca și reprezentările ireductibile în dreptul cărora se găsesc. Pe de altă parte se poate arăta, în teoria grupurilor, că grupul de puncte din vîrfurile unui octaedru ($\Gamma_{oct.}$) se comportă sub acțiunea operațiilor de simetrie ca reprezentările ireductibile definite de relația:

$$\Gamma_{oct.}=A_{1g}+E_g+T_{1u}.$$

Din tabel se observă că aceste reprezentări sînt echivalente cu un orbital *s*, trei orbitali *p* și doi *d*. Deci hibridizarea octaedrică sp^3d^2 poate

fi construită prin combinarea liniară a acestor funcții. Prin procedee ca mai sus se poate găsi expresia orbitalilor hibrizi octaedrici:

$$\psi_1=\sqrt{1/6}\ s+\sqrt{1/2}\ p_z+\sqrt{1/3}\sqrt{1/12}\ (2z^2-x^2-y^2)$$

$$\psi_2=\sqrt{1/6}\ s-\sqrt{1/2}\ p_z+\sqrt{1/3}\sqrt{1/12}\ (2z^2-x^2-y^2)$$

$$\psi_3=\sqrt{1/6}\ s+\sqrt{1/2}\ p_x+\sqrt{1/12}\sqrt{1/12}\ (2z^2-x^2-y^2)+\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2}\ (x^2-y^2)$$

$$\psi_4=\sqrt{1/6}\ s-\sqrt{1/2}\ p_x+\sqrt{1/12}\sqrt{1/12}\ (2z^2-x^2-y^2)+\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2}\ (x^2-y^2)$$

$$\psi_5=\sqrt{1/6}\ s+\sqrt{1/2}\ p_y+\sqrt{1/12}\sqrt{1/12}\ (2z^2-x^2-y^2)-\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2}\ (x^2-y^2)$$

$$\psi_6=\sqrt{1/6}\ s-\sqrt{1/2}\ p_y+\sqrt{1/12}\sqrt{1/12}\ (2z^2-x^2-y^2)-\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2}\ (x^2-y^2)$$

Deci se pot forma șase legături σ dirijate spre vîrfurile unui octaedru regulat, combinînd liniar o funcție proprie s, trei funcții proprii p și două funcții proprii d. O asemenea hibridizare se numește *hibridizare octaedrică* și se notează simbolic sp^3d^2. Cele șase legături sînt toate echivalente. Toți orbitalii hibrizi au 1/6 caracter s, 1/3 caracter p și 1/2 caracter d. Admițînd că sistemul de coordonate este ales ca în figura 3.19,

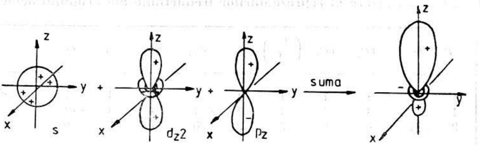


Fig. 3.22. Tipul de hibridizare *spd*.

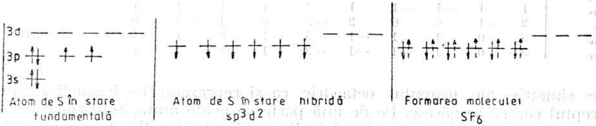


Fig. 3.23. Formarea moleculei SF_6.

se poate înțelege calitativ de ce la formarea combinației liniare ψ_1 contribuie numai orbitalii s, p_z și d_{z^2} etc. Formarea unui orbital hibrid, de pildă, se poate schița ca în figura 3.22.

Modul în care se hibridizează orbitalii s, p, d se poate prezenta simplist ca în figura 3.23, ținînd seama de formarea moleculei SF_6.

Există multe combinații a căror structură se poate explica, într-o primă aproximație pe baza unei hibridizări sp^3d^2 ($[Fe(CN)_6]^{4-}$ $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[PtCl_6]^{2-}$ etc.). Luînd în considerare proprietățile de transformare nu numai a unor segmente dirijate spre vîrfurile unui octaedru ci și a unor segmente care fac între ele unghiuri de 90° și unghiuri de 90° cu direcția axei de legătură σ, se poate prevedea formarea concomitentă a legături-

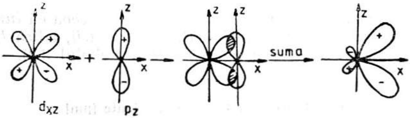


Fig. 3.24. Formarea unor legături π hibridice din orbitali *pd*.

lor π. Formarea unui orbital hibrid, capabil să descrie o legătură π, se observă în figura 3.24.

În cazul hibridizării octaedrice sp^3d^2, trei orbitali *d*, cei dirijați pe bisectoarele axelor (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) pot forma legături π cu orbitali *p*. Există și alte hibridizări, cu număr de coordinație șase, a căror simetrie nu este octaedrică: d^4sp (prismă trigonală), d^5p (prismă trigonală), d^3p^3 (antiprismă trigonală) precum și d^3sp^2, d^5s și d^4p^2 cu un aranjament mixt. Cîteva tipuri de hibridizare cu exemple corespunzătoare din grupul elementelor *s* și *p* sînt date în tabelul 3.7.

Tabelul 3.7

Tipuri de hibridizare și stereochimia unor molecule

Numărul perechilor de electroni	Perechi neparticipante	Tip hibridizare	Structura moleculelor	Exemple
2	0	sp	Liniară	$BeCl_2$, CO_2, HCN
3	0	sp^2	Trigonală plană	BF_3, NO_3^-, SO_3
3	1	sp^2	Unghiulară	NO_2, NOCl, SO_2
4	0	sp^3	Tetraedrică	CCl_4, SiF_4, ClO_4^-
4	1	sp^3	Piramidă triunghiulară	NF_3, PCl_3, H_3O^+
4	2	sp^3	Unghiulară	H_2O, Cl_2O, ClO_2^-
5	0	sp^3d	Bipiramidă triunghiulară	PCl_5, SOF_4
5	1	sp^3d	Bisfenoid	SF_4, SCl_4, SeF_4
5	2	sp^3d	Formă de T	ClF_3, $XeOF_2$, ICl_3
5	3	sp^3d	Liniară	XeF_2, ICl_2^-, I_3^-
6	0	sp^3d	Octaedrică	SF_6, $Te(OH)_6$, SiF_6^{2-} $Cr(CO)_6$
6	1	sp^3d	Piramidă pătratică	BrF_5, $XeOF_4$
6	2	sp^3d	Plan pătrată	XeF_4, ICl_4^-
7	0	sp^3d^3	Bipiramidă pentagonală	IF_7
7	1	sp^3d^3	Octaedru monopiramidat	IF_6^{3-}

— **Lungimea legăturilor covalente.** Lungimea legăturilor covalente se determină din spectrele moleculare sau cu ajutorul razelor X. În unele cazuri lungimea legăturilor poate fi calculată cu ajutorul relației de aditivitate a razelor covalente sau cu ajutorul unor calcule de mecanică cuantică. Menționăm că discuțiile cele mai fructuoase asupra lungimii legăturilor covalente se referă la compuși în care nu există duble legături conjugate.

Prima observație pe care o putem face este aceea că *lungimea legăturilor covalente variază cu multiplicitatea legăturii*, adică *lungimea covalenței descrește cu creșterea multiplicității* (tabelul 3.8).

Tabelul 3.8

Lungimea unor legături covalente [pm]

Tip	Lungime	Tip	Lungime	Tip	Lungime	Tip	Lungime	Tip	Lungime
C—C	154	C—N	147	C—O	153	N—N	147	N—O	136
C=C	142	C=N	122	C=O	123	N=N	125	N=O	122
C≡C	121	C≡N	115	C≡O	113	N≡N	109	N≡O	106

O diagramă, care să scoată în evidență relația dintre lungimea legăturii covalente și multiplicitatea sa, se prezintă în figura 3.25.

Astfel de diagrame pot fi utilizate pentru calculul lungimii legăturii și a ordinului său prin interpolare.

Semidistanța internucleară de echilibru în moleculele homonucleare sau în rețele atomice furnizează razele covalente. Este ușor de înțeles că există raze covalente simple, duble, triple și chiar raze covalente cristaline (tabelul 3.9).

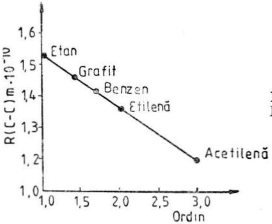


Fig. 3.25. Relația între ordinul și lungimea legăturii în compuși ai carbonului.

Din tabel se observă că razele covalente se micșorează în sistemul periodic de la stînga la dreapta, pe măsură ce crește sarcina nucleară și cresc de sus în jos în grupă odată cu adăugarea de noi straturi electronice. Posedînd un tabel de raze covalente se poate calcula lungimea legă-

Raze covalente simple și multiple [pm]

Element	R	Element	R	Element	R	Element	R	Element	R	Element	R	Element	R	Element	R
H	33														
Li	145	Be	105	B	81	C—	77	N—	70	O—	66	F	64	Ne	62
						C=	67	N=	62	O=	62				
						C≡	60	N≡	55	O≡	55				
Na	180	Mg	150	Al	125	Si	117	P—	110	S—	104	Cl	99	Ar	95
								P=	100	S=	94				
K	220	Ca	189	Ga	130	Ge	121	As—	121	Se—	117	Br	114	Kr	111
								As=	111	Se=	107				
								Sb—	141	Te—	137	I	133		

turii ca sumă a razelor covalente Pauling-Huggins [8], la care Schomaker-Stevenson [9] și Gordy [10] au introdus un termen δ de corecție, mai ales pentru elementele cu electronegativități diferite:

$$r_{A-B}=r_A+r_B-\delta\,(X_A-X_B)\quad[\text{pm}]$$

unde X_A și X_B sînt electronegativități, iar $\delta=0{,}09$ (pentru legături simple), $\delta=0{,}06$ (pentru legături duble) și $0{,}03<\delta<0{,}04$ (pentru legături triple). Abaterile de la aditivitate sugerează prezența legăturilor multiple, a legăturilor delocalizate sau apariția unui caracter ionic al legăturii covalente.

— **Energia legăturilor covalente.** Energia care se degajă atunci cînd doi atomi liberi în stare gazoasă formează o covalență egală cu energia de disociere în atomi liberi în stare gazoasă se numește *energia legăturii covalente*. Aceasta se determină din spectrele moleculelor sau din date termochimice.

Pentru o legătură heteronucleară, între elemente cu electronegativități diferite, se utilizează relația empirică a lui *Pauling:*

$$E_{A-B}=(E_{A-A}+E_{B-B})/2+100(X_A-X_B)^2-6{,}5(X_A-X_B)^4$$

unde E_{A-A} și E_{B-B} sînt energiile legăturilor homonucleare, iar X_A și X_B — coeficienți de electronegativitate. Valoarea energiei de legătură E_{A-B} (în kJ mol^{-1}) se poate calcula deci prin aditivitate, mai ales cînd atomii sînt puțin diferiți ca electronegativități și lipsesc multiple legături conjugate și anume, din energiile legăturilor homononucleare E_{A-A} și E_{B-B}, care sînt cunoscute (tabelul 3.10). Se observă că energia de legătură crește cu ordinul legăturii și cu electronegativitatea atomilor. Pentru molecule poliatomice, noțiunea de energie de legătură trebuie utilizată cu precauție, deoarece după ruperea succesivă a legăturilor au loc schimburi în multiplicitatea legăturii, schimb în starea de hibridizare și în energia de exci-

Tabelul 3.10

Energii de legătură [kJ·mol⁻¹]

Legătură	Energie	Legătură	Energie
C—C	344	H—H	430
C=C	615	F—F	158
C≡C	812	Cl—Cl	243
C—O	350	Br—Br	193
C=O	715	I—I	151
C—N	292	H—F	563
C=N	615	H—Cl	432
C≡N	890	H—Br	366
N—N	159	H—I	299
N=N	418	H—O	463
N≡N	946	H—S	368
		H—Se	277

tare a unor atomi din stare fundamentală în starea de valență. Un exemplu clarifică unele aspecte afirmate mai sus:

$$O{=}C{=}O \rightarrow C{=}O+O \qquad D_{CO}=530{,}8 \text{ kJ/mol}$$
$$C{=}O \rightarrow C+O \qquad D_{CO}=1\,070 \text{ kJ/mol.}$$

În prima etapă are loc ruperea unei legături duble între carbon și oxigen, relaxarea atomului pierdut de oxigen din starea de valență în cea fundamentală, relaxarea atomului de carbon și intensificarea legăturii între carbon și oxigenul rămas. Energiile de legătură pentru molecule heteronucleare sînt în general mai mari decît media aritmetică sau geometrică a energiei legăturilor A—A și B—B simple covalente. L. Pauling [11] atribuie faptul unei rezonanțe între formele covalente și ionice și definește energia de rezonanță E_r prin relațiile:

$$E_r=E_{A-B}-\frac{1}{2}(E_{A-A}+E_{B-B})$$

$$E_r=E_{A-B}-\sqrt{(E_{A-A}+E_{B-B})}$$

Creșterea energiei de rezonanță se invocă pentru creșterea stabilității moleculelor.

— **Momente de dipol.** Momentul de dipol este definit ca produsul dintre sarcina și distanța dintre centrul sarcinilor electrice negative și centrul sarcinilor electrice pozitive. El este important pentru deducerea structurii moleculare, însă este greu de interpretat teoretic. Valoarea momentului de dipol este influențată de diferențele de electronegativitate ale atomilor, de diferența dimensiunilor atomilor, de starea de hibridizare a atomilor, de dubletele neparticipante ale atomilor, de fenomene de polarizare, de existența legăturilor delocalizate etc.

Pentru exemplificare se poate arăta că măsurători de moment de dipol la combinațiile complexe plan pătrate *cis* și *trans* ale Pt(II) permit

să se distingă între acești izomeri deoarece izomerul *trans*- posedă moment de dipol nul, iar cel *cis*- moment de dipol mare. Spre a arăta faptul că explicarea momentelor de dipol este o problemă mai subtilă, menționăm că o combinație complexă ca *cis*- $PtCl_2[(C_2H_5)_2S]_2$ are un moment de dipol 9,5 Debye, pe cînd combinația *trans* are momentul redus la 2,4 Debye. Faptul că această combinație *trans* nu are momentul zero se pune în corelație cu existența unor perechi de electroni neparticipanți la sulf care determină un caracter dipolar considerabil.

Un alt exemplu instructiv rezultă din compunerea momentelor de dipol ale NH_3 ($\mu=1,5$ D) și NF_3 ($\mu=0,2$ D). În amoniac dipolul legăturii N—H trebuie să fie mic ($X_N > X_H$) însă hidrogenul are un volum mai mic și nu are un moment hibrid care să anuleze pe cel al azotului, astfel încît momentul de dipol al legăturii N—H întărește pe cel determinat de perechea de electroni. În NF_3 momentele de dipol ale legăturilor sînt dirijate spre fluor ($X_F > X_N$). Orbitalii atomici ai fluorului sînt mai puțin extinși în spațiu decît cei ai azotului. În plus atomii de fluor au perechi de electroni neparticipanți aliniați cu cei ai perechilor de legătură. Pe de altă parte perechea de electroni neparticipanți a NF_3 are caracter *s* mai puternic decît aceea din NH_3. Cu momente ale perechilor neparticipante ale fluorului și momente ale legăturilor opuse momentului electronilor neparticipanți ai azotului se poate înțelege momentul de dipol mic al NF_3.

Momentele de dipol ale legăturilor se compun vectorial spre a da momentul de dipol al moleculei (fig. 3.26).

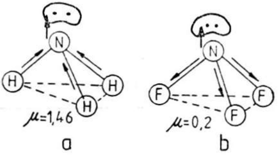


Fig. 3.26. Compunerea vectorială a momentelor de dipol ale NH_3 și NF_3.

Polaritatea legăturilor și sarcinile efective pe atomi pot fi calculate din valorile experimentale ale momentului de dipol. În cazul simplu al moleculelor diatomice se poate face aproximația că centrul de greutate al sarcinilor coincide cu nucleii, adică l este egal cu distanța internucleară sau lungimea legăturii. Să considerăm molecula HCl ($d=1,27$ Å). Dacă acidul clorhidric ar fi un compus pur ionic, cu sarcina δ egală cu sarcina electronului, momentul său de dipol ar trebui să fie:

$$\mu=\delta l=4,8\cdot10^{-10}\cdot1,27\cdot10^{-8}=6,1 \text{ D}.$$

De fapt momentul de dipol al acidului clorhidric gazos este 1,08 D, care este circa 18% din valoarea calculată a lui μ pentru legătura ipotetică ionică, astfel încît sarcinile efective ale atomilor de hidrogen și clor în molecula de acid clorhidric sînt $\pm0,18e$ valoare apropiată de sarcina găsită experimental $\pm0,2e$.

— **Constante de forță.** Energia de alungire E_a a atomilor unei legături este proporțională cu diferența între distanța de echilibru r_e și distanța pînă la care s-a produs alungirea r:

$$E_a = \frac{1}{2} K(r - r_e)^2$$

Constanta K se numește *constantă de forță.* Aceasta se poate calcula cu relația empirică [12]

$$K = a(r_e - b)^3$$

în care a și b sînt constante ce depind de poziția atomului în sistemul periodic.

Constantele de forță deduse din spectrul infraroșu și *Raman* depind de electronegativitatea atomilor, de starea de hibridizare, de multiplicitatea legăturii etc.

Ținînd seama de legea lui *Hooke,* se obține pentru un oscilator relația:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

unde K este constanta de forță și μ masa redusă. Deci cu cît mai mare este constanta de forță cu atît mai mare este frecvența de vibrație (tabelul 3.11) a legăturii și cu cît mai mare este masa atomilor cu atît mai mică este frecvența de vibrație.

Tabelul 3.11

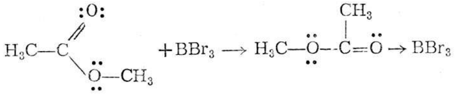
Corelația constante de forță — frecvență de vibrație

Legătură	K [mol/Å]	μ	$\tilde{\nu}$[cm^{-1}]
C—N	5,3	6,46	1 000
C=N	10,5	6,46	1 500
C≡N	17,2	6,46	2 000
C—C	5	6,0	1 000
O—H	5	0,9	3 600

Constantele de forță cresc cu ordinul legăturii și cu electronegativitatea atomilor, cum rezultă din secvența:

$$K_{HF} > K_{OH} > K_{NH} > K_{CH}$$

Scăderea ordinului legăturii C=O în urma formării unui aduct în reacția:



este responsabilă de scăderea frecvenței de alungire din acetatul de etil ($\sim$1 600 cm^{-1}) la circa 1 410 cm^{-1} pentru aduct și desigur o micșorare a constantei de forță.

3.2. LEGĂTURA COVALENTĂ. METODA ORBITALILOR MOLECULARI

Metoda (modelul) orbitalilor moleculari (MOM) a fost dezvoltată de F. Hund [13], E. Hückel [14], C. A. Coulson [15], R. S. Mulliken [16] și alții. Ecuația de undă:

$$H\psi = E\psi$$

este satisfăcută de un orbital molecular ψ_{mol} construit prin combinarea liniară a orbitalilor atomici după J. E. Lennard-Jones [17] de unde numele metodei (LCAO) (Liniar combination of atomic orbitals).

Pentru ionul H_2^+ se poate admite că sistemul compus din două nuclee și un electron poate fi descris de orbitalul molecular

$$\psi_{mol} = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2$$

unde φ_1 și φ_2 sînt orbitali atomici, iar C_1 și C_2 coeficienți numerici.

Înmulțind în ecuația lui *Schrödinger* la stînga cu ψ_{mol}, neglijînd indicele *mol* și integrînd de obține:

$$\int \psi H \psi dv = E \int \psi^2 dv$$

deci

$$E = \frac{\int \psi H \psi dv}{\psi^2 dv}$$

Înlocuind în relația energiei pe ψ cu expresia de mai sus, făcînd substituțiile $H_{11} = \int \varphi_1 H \varphi_1 dv$, $H_{12} = H_{21} = \int \varphi_1 H \varphi_2 dv = \int \varphi_2 H \varphi_1 dv$, $H_{22} = \int \varphi_2 H \varphi_2 dv$, $S_{11} = \int \varphi_1^2 dv$, $S_{12} = \int \varphi_1 \varphi_2 dv$, $S_{22} = \int \varphi_2^2 dv$, se obține:

$$E = \frac{C_1^2 H_{11} + 2C_1C_2H_{12} + C_2^2 H_{22}}{C_1^2 S_{11} + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2 S_{22}}$$

Interesînd valoarea minimă a energiei, se aplică metoda variațională. Minimumul energiei se găsește făcînd ca aceasta să varieze în raport cu parametrii C_1 și C_2.

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} = C_1(H_{11} - ES_{11}) + C_2(H_{12} - ES_{12}) = 0$$

$$\frac{\partial E}{\partial C_2} = C_1(H_{12} - ES_{12}) + C_2(H_{22} - ES_{22}) = 0$$

Valori permise ale energiei sînt date de determinantul secular:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

Pentru ionul H_2^+ notînd $H_{11}=\alpha_1$, $H_{22}=\alpha_2$, $H_{12}=\beta$ și admițînd orbitalii atomici ortonormați:

$$S_{ii}=\int \varphi_i\varphi_i\, dv=1; \qquad S_{ij}=\int \varphi_i\varphi_j\, dv=0$$

determinantul secular devine

$$\begin{vmatrix} \alpha_1-E & \beta \\ \beta & \alpha_2-E \end{vmatrix}=0$$

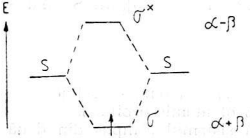


Fig. 3.27. Structura H_2^+.

și deoarece nucleele sînt identice rezultă ecuația:

$$E^2-2\alpha E+\alpha^2-\beta^2=0$$

cu soluțiile $E=\alpha\pm\beta$. Utilizînd acest rezultat, se poate trasa o diagramă a nivelelor energetice (fig. 3.27).

Nivelele energetice notate cu σ (de legătură) și σ* (de antilegătură) pot fi ocupate cu electroni cu respectarea principiului lui *Pauli* [18]. Se poate observa faptul că din combinarea a doi orbitali atomici, în teoria orbitalilor moleculari, se pot obține doi orbitali moleculari, ceea ce se poate generaliza în sensul că din combinarea liniară a *n* orbitali atomici se obțin *n* orbitali moleculari. Ținînd seama de relațiile:

$$C_1(\alpha-E)+C_2\beta=0$$

și

$$C_1\beta+C_2(\alpha-E)=0$$

se obține $C_1=C_2$ pentru $E=\alpha+\beta$ și $C_1=-C_2$ pentru $E=\alpha-\beta$.

În consecință cei doi orbitali moleculari sînt:

$$\psi_I=\varphi_1+\varphi_2$$

și

$$\psi_{II}=\varphi_1+\varphi_2$$

Aceste două funcții trebuie normate. Dacă orbitalii atomici φ_1 și φ_2 sînt normați, se poate scrie:

$$\int \psi_I^2 dv=\int (\varphi_1+\varphi_2)^2 dv=\int \varphi_1^2 dv+\int \varphi_2^2 dv+2\int \varphi_1\varphi_2 dv=1+1+0=2$$

Rezultă factorul de normare $1/\sqrt{2}$, cu care cei doi orbitali moleculari sînt:

$$\psi_I=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1+\varphi_2)$$

$$\psi_{II}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1-\varphi_2)$$

În orbitalul molecular ψ_I, orbitalii atomici φ_1 și φ_2 ambii pozitivi și centrați pe nucleul 1 și 2 se încrucișează ca în figura 3.28, *a*, iar probabilitatea de distribuție electronică $(\varphi_1+\varphi_2)^2$ se poate reprezenta ca în figura 3.28, *b* sau *c*. Pentru orbitalul molecular ψ_{II}, se obțin schemele din figura 3.28, *a'*, *b'*, *c'*. Distribuția densității electronice are o mare proba-

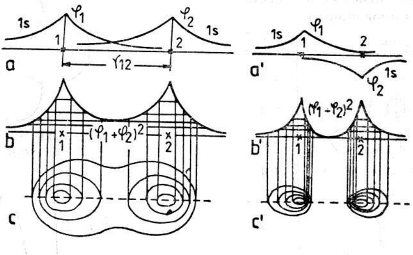


Fig. 3.28. Probabilitatea de distribuție a densității electronice pentru H_2.

bilitate ca aceasta să fie concentrată între nuclee, în figura 3.28, *a, b, c* cînd este vorba de funcția ψ_I și în acest caz rezultă un sistem stabil, ceea ce este scos în evidență și în figura 3.27, în care se observă că în molecula ion energia stării fundamentale este mai mică decît a celor doi nuclei separați. Se poate vorbi de o repulsie a norilor electronici cînd este vorba de funcția ψ_{II}. Deoarece integrala de rezonanță β este negativă, nivelul $\alpha+\beta$ este un nivel stabil, deci cu energie mai mică.

Integrala $\alpha_i=\int\varphi_i \mathbf{H}\ \varphi_i dv$ se numește *integrală columbiană*, integrala $\beta_{ij}=\int\varphi_i \mathbf{H}\varphi_j dv$ se numește *integrală de schimb*, iar integrala $S_{ij}=\int\ \varphi_i\varphi_j dv$ se numește *integrală de suprapunere*. Dacă funcțiile orbitale atomice sînt normate este îndeplinită condiția:

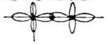
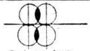
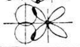
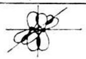
$$S_{ii}=\int\varphi_i\varphi_i dv=1$$

Condiția ca această integrală să fie egală cu unu are semnificația că probabilitatea de a găsi electronul în întregul spațiu este o certitudine. Integrala $S_{ij}=\int\varphi_i\varphi_j dv=0$ este valabilă pentru funcții atomice ortogonale. Integrala S_{ij} este o măsură a neortogonalității funcțiilor, se numește *integrală de neortogonalitate* (suprapunere) și reprezintă faptul că particula descrisă de aceste funcții nu poate exista în același timp în două stări diferite.

Cîteva tipuri comune de suprapunere ale orbitalilor atomici se observă în tabelul 3.12. Ţinînd seama de o suprapunere ca cea din figura 3.29, se poate observa că produsul de suprapunere $\Phi_s\Phi_p$ este pozitiv deasupra planului nodal şi negativ dedesubt, astfel încît prin integrare rezultatul este zero. Simetria celor două funcţii s şi p. este caracterizată de ele-

Tabelul 3.12

Tipuri de structuri ale orbitalilor atomici

Tip	Exemple	Funcţii
σ		s, s
		s, p
		p, p
		d, d
π		p, p
		d, d
		p, d
δ		d, d

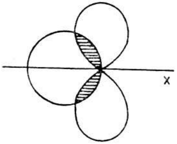


Fig. 3.29. Suprapunerea s şi p.

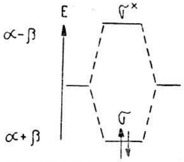


Fig. 3.30. Diagrama energiei orbitale pentru molecule H_2.

mentele C_2, σ_v şi σ_v' (grup punctual C_{2v}). Orbitalul s este simetric faţă de toate aceste operaţii de simetrie, pe cînd orbitalul p este simetric în raport cu σ_v' şi antisimetric în raport cu C_2 şi σ_v.

Ţinînd seama că integrala de suprapunere este zero (adică probabilitatea de prezenţă a electronului zero), conchidem că funcţiile orbitalilor cu simetrii diferite nu se suprapun. Cu alte cuvinte, pentru ca doi orbitali să poată să se amestece, ei trebuie să aibă aceeaşi simetrie.

Molecule diatomice homonucleare. *Molecula de hidrogen.* Pe nivelul liant au loc doi electroni care leagă cele două nuclee ale moleculei de hidrogen (fig. 3.30).

Configuraţia electronică a moleculei de hidrogen este $(1\sigma)^2$. Molecula de hidrogen este stabilă deoarece cei doi electroni ocupă un nivel liant a cărui energie este mai mică decît energia nivelelor atomice. Neglijînd repulsia interelectronică, se poate scrie pentru energia electronică de legătură a moleculei de hidrogen:

$$E = 2\alpha + 2\beta$$

Starea reprezentată prin orbitalul molecular ψ_I este un singlet, iar cea reprezentată de funcţia ψ_{II} este un triplet. Cu un electron pe nivelul

antiliant se obține configurația electronică $(1\sigma)^2(1\sigma^*)^1$ a ionului moleculei de heliu He_2^+. Pentru molecula de heliu ar corespunde configurația $(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2$. Molecula de heliu nu este stabilă fiindcă numărul electronilor în nivelul liant este egal cu al electronilor în nivelul antiliant, ceea ce înseamnă că sistemul de doi atomi de heliu nu se stabilizează prin interacțiune.

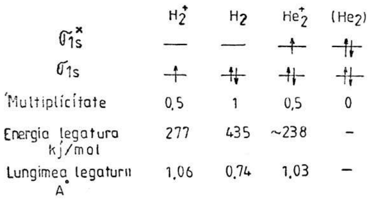


Fig. 3.31. Diagrama energiei orbitale a H_2^+, H_2, He_2^+, He_2.

Diagrama energiei orbitalilor poate fi pusă în corelație cu alte mărimi (fig. 3.31).

Se observă că atunci cînd multiplicitatea crește, scade lungimea legăturii și crește energia. Multiplicitatea este definită de relația:

$$M = \frac{N - N^*}{2}$$

în care N este numărul de electroni de valență în orbitali de legătură, iar $\equiv N^*$ numărul de electroni de valență în orbitali de antilegătură.

Problema moleculei de hidrogen se poate discuta din alt punct de vedere. Molecula de hidrogen aparține grupului punctual $D_{\infty h}$. Cîteva reprezentări ireductibile ale grupului $D_{\infty h}$ cu sistemul lor de caractere și sistemul de caractere reductibile (s_1, s_2) al bazei formate din cele două funcții s_1 și s_2 sînt date în tabelul 3.13. Se observă din tabel că repre-

Tabelul 3.13

Reprezentări și caractere ireductibile ale grupului $D_{\infty h}$

$D_{\infty h}$	E	$2C_\varnothing$	C_2	σ_v	i	$2S_\varnothing$	σ_h	C_2'
Σ_g^+	1	1	1	1	1	1	1	1
Σ_u^+	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1
Σ_g^-	1	1	1	−1	1	1	1	−1
⋮								
(s_1, s_2)	2	2	2	2	0	0	0	0

zentarea reductibilă (s_1, s_2) este suma reprezentărilor ireductibile Σ_g^+ și Σ_u^+. Două funcții care să aibă proprietățile de simetrie ca aceste reprezentări ireductibile sînt:

$$\psi \simeq (s_1+s_2) \quad \sigma_g^+$$

$$\psi^* \simeq (s_1-s_2) \quad \sigma_u^+$$

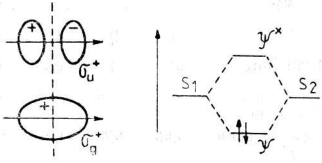


Fig. 3.32. Densitatea electronică în molecula H_2.

unde σ însemnează legătura de tip σ, indicele g — funcție simetrică (gerade) și indicele u antisimetric (ungerade), iar semnul + înseamnă caracter +1 față de reflexia în planul σ_v. O schiță pentru molecula de hidrogen care să concentreze aceste ultime simboluri se observă în figura 3.32, în care este figurată și densitatea electronică.

Cu simbolurile de mai sus se pot scrie următoarele configurații electronice:

H_2^+ : $(1s\sigma)^1$ $\quad$ H_2: $(1s\sigma)^2$

He_2^+ : $(1s\sigma)^2(1s\sigma^*)^1$ $\quad$ He_2: $(1s\sigma)^2(1s\sigma^*)^2$

Li_2: $(1s\sigma)^2(1s\sigma^*)^2(2s\sigma)^2$

N_2: $(1s\sigma)^2(1s\sigma^*)^2(2s\sigma)^2(2s\sigma^*)^2(2p\pi)^4(2p\sigma)^2$

O_2: $(1s\sigma)^2(1s\sigma^*)^2(2s\sigma)^2(2s\sigma^*)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^4(2p\pi^*)^2$

Se observă, în cazul moleculei de He_2, că doi electroni sînt plasați într-un orbital σ de legătură $(1s\sigma)$ și doi electroni sînt plasați într-un orbital σ^* de antilegătură $(1s\sigma^*)$. Aceasta arată că nu se cîștigă energie ci, dimpotrivă, este necesară o cantitate de energie, pentru a se forma molecula He_2 care nu se cunoaște.

Într-un orbital $2p\pi^*$ se pot plasa patru electroni. Primii doi au spin paralel. Pentru acest motiv, molecula de oxigen are un moment magnetic permanent, deci este paramagnetică. Se obișnuiește a se aprecia stabilitatea unei molecule ținînd seama de numărul de electroni în orbitali de legătură și numărul de electroni în orbitali de antilegătură. Primii stabilizează molecula, iar ultimii o destabilizează. Deci un număr mai

mare de electroni în orbitali de legătură este un argument pentru formarea unui sistem stabil.

La formarea orbitalilor moleculari trebuie observate cîteva reguli principale:

1) se amestecă între ei (se combină liniar) numai orbitalii atomici de aceeași simetrie;

2) din n orbitali atomici care se combină liniar se formează n orbitali moleculari. (Legea conservării orbitalilor);

3) două nivele energetice cu aceleași proprietăți de simetrie nu se încrucișează, întotdeauna se resping.

Pentru molecule care posedă orbitali s și p în stratul de valență, este necesar în primul rînd să cunoaștem proprietățile de simetrie ale orbitalilor atomici. Aceste proprietăți se observă în schițele din figura 3.33.

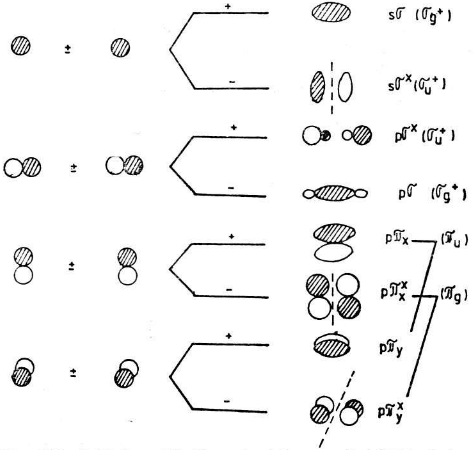


Fig. 3.33. Schițele orbitalilor atomici s, p și LCAO pentru molecule diatomice.

Se constată că cei doi orbitali s sînt echivalenți între ei, cei doi orbitali p_z (pe direcția axei de legătură) sînt echivalenți numai între ei, iar p_x și p_y sînt echivalenți între ei și formează o reprezentare dublu degenerată.

Reprezentările reductibile sînt date în tabelul 3.14. Pentru clarificare menționăm că rotația C_2 este pe direcția axei z, iar C_2' este perpendiculară pe aceasta. Coloana sub identitate E arată numărul funcțiilor implicate în reprezentarea respectivă. Caracterul 2 de sub σ_v arată că cele două funcții se transformă una în alta sub acțiunea reflexiei în plan

Tabelul 3.14

Tabel de caractere al reprezentărilor reductibile formate din specii de orbitali atomici *s* și *p*

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\varnothing}$	C_2	σ_v	i	$2S_{\varnothing}$	σ_h	C_2'
(s_1, s_2)	2	2	2	2	0	0	0	0
(p_{z1}, p_{z2})	2	2	2	2	0	0	0	0
p_{x1}, p_{x2} p_{y1}, p_{y2}	4	$4\cos\varnothing$	—4	0	0	0	0	0

vertical. Din aceste reprezentări reductibile, ținînd seama de tabelul 3.13, se observă că perechea s_1, s_2 formează combinația liniară de orbitali moleculari σ_g^+ și σ_u^+, perechea p_{z_1}, p_{z2} formează combinația liniară de orbitali moleculari σ_g^+ și σ_u^+, în timp ce ceilalți orbitali atomici se combină și formează doi orbitali moleculari dublu degenerați π_g și π_u. Pe baza acestor considerații se poate da diagrama energiei orbitale într-o primă aproximație, în care se presupune că orbitalii atomici *s* și *p* nu se amestecă (fig. 3.34). Admițînd o suprapunere între s_1 și p_{z_2} și între s_2 și σ_g, ceea ce este permis de proprietățile lor de simetrie (p_{z1}), nivelele energetice se lărgesc, energia orbitalilor moleculari $s\sigma$ și $s\sigma^*$ scade și se notează $sp\sigma$ și $sp\sigma^*$, pe cînd cea a celor $p\sigma$ și $p\sigma^*$ crește și se notează $ps\sigma$ și $ps\sigma^*$. Efectul acestui amestec este că ordinea nivelelor energiei

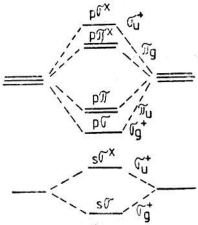


Fig. 3.34. Diagrama energiei orbitale pentru molecule diatomice homonucleare.

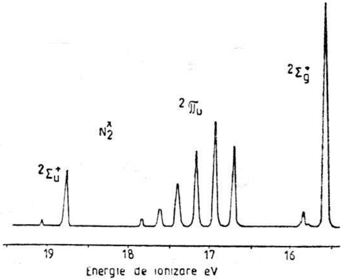


Fig. 3.35. Spectrul fotoelectronic al N_2.

orbitale se schimbă puțin, $ps\sigma$ plasîndu-se între $p\pi$ și $p\pi^*$. Calcule mai exacte [19] și spectroscopia fotoelectronică susțin succesiunea dată mai sus. Spectrul fotoelectronic al N_2 (fig. 3.35) indică configurația electronilor de valență:

$$(sp\sigma)^2(sp\sigma^*)^2(p\pi)^4(ps\sigma)^2$$

Cea mai scăzută energie de ionizare este caracteristică eliminării unui electron dintr-un orbital molecular care nu constituie o legătură puternică între atomi, pe cînd procesul de la circa 17 eV arată că a fost eliminat un electron puternic legat, iar a treia bandă arată pierderea unui electron dintr-un orbital $sp\sigma^*$ care este o antilegătură slabă între atomii de azot. Cele de mai sus arată că perechea degenerată $p\pi^*$ este cel mai jos orbital molecular neocupat (LUMO) și orbitalul molecular de legătură slabă $ps\sigma$ este cel mai înalt (cu energie mai mare) orbital molecular ocupat (HOMO) cu electroni. Suprapunerea *sp* se observă la elemente ușoare; la cele grele ordinea nivelelor energiei orbitale nu se inversează.

Molecule diatomice heteronucleare. Moleculele heteronucleare CO, CN^- și NO sînt foarte importante deoarece sînt foarte buni liganzi. *O legătură chimică este cu atît mai puternică cu cît suprapunerea orbita-*

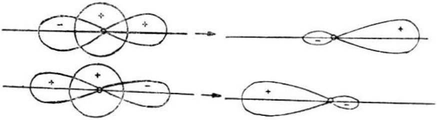


Fig. 3.36. Hibridizarea orbitalilor *sp*.

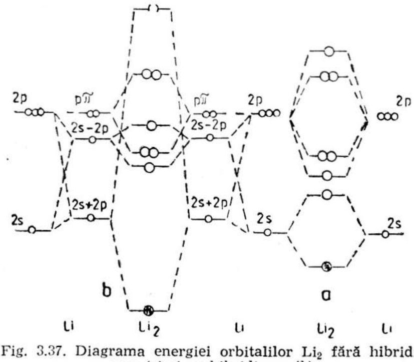


Fig. 3.37. Diagrama energiei orbitalilor Li_2 fără hibridizare (*a*) și cu hibridizare (*b*).

lilor este mai puternică, cu cît ei sînt mai extinși în spațiu. Orbitalii hibrizi au proprietăți de legătură mai bune decît cei puri, ei fiind mai extinși în spațiu (fig. 3.36). Formarea unor orbitali hibrizi direcționali cere însă energie, motiv pentru care orbitalii hibrizi au o energie intermediară între *2s* și *2p*. Acest fapt poate fi observat în diagrama energiei

orbitale pentru molecula de Li_2 (fig. 3.37). Procesul de amestecare al orbitalilor atomici este caracterizat de parametrul λ din funcția:

$$\psi' = \varphi(2s) \pm \lambda\varphi(2p)$$

el scade în grupa sistemului periodic.

Ținînd seama de hibridizare, diagrama energiei orbitale a moleculei CO se observă în figura 3.38. În diagramă nu s-au figurat nivelele $C(1s)^2$ și $O(1s)^2$.

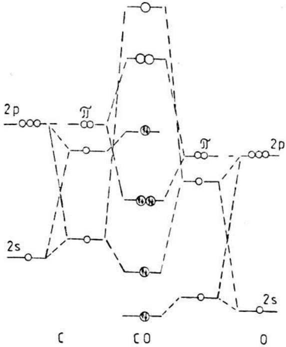


Fig. 3.38. Diagrama energiei orbitale a CO.

Se observă că această diagramă este în acord cu proprietățile chimice ale moleculei CO. Cei doi electroni care au cea mai mare energie sînt localizați pe atomul de carbon. Energia perechii neparticipante este favorabilă pentru formarea unei legături cu un orbital de valență a unui metal de tranziție. Diagrama ne permite să înțelegem faptul că atomul de carbon este cel care se coordinează la metal în carbonili. Suprapunerea maximă σ a funcției sp a perechii neparticipante cu funcția σ a metalului se obține de-a lungul liniei C—O la extremitatea carbonului. Datorită valorii mai mici a energiei orbitale a atomului de oxigen decît a atomului de carbon, orbitalul molecular $p\sigma$ are o energie mai mică decît $s\sigma^*$. Structura electronică a moleculei CO este:

$$(2s\sigma)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^4(2s\sigma^*)^2$$

În acest caz, cel mai înalt orbital molecular ocupat (HOMO) de dubletul neparticipant este $(2s\sigma^*)^2$, pe cînd cel mai jos orbital molecular neocupat (LUMO) este $(2p\pi^*)$. Ionii NO^+ și CN^- sînt izoelectronici cu oxidul de carbon. Oxidul de azot posedă un electron în plus într-un orbital $(2p\pi^*)$ față de oxidul de carbon și deci este paramagnetic. Un aspect cunoscut al oxidului de azot este ușoara sa oxidare la NO^+. Aceasta corespunde la pierderea electronului $2p\pi^*$, asociată cu creșterea ordinului de legătură de la 2,5 la 3 și cu o descreștere a distanței azot-oxigen. Electronul impar este responsabil și de dimerizarea oxidului de azot.

Un alt bun acceptor alături de CO este ionul CN^-. Acești liganzi sînt σ donori și π acceptori (CN^-, CO, NO, PR_3). Distribuția electronilor într-o schemă energetică simplistă și comparativă pentru CO, CN^-, și NO^+ se observă în figura 3.39.

Din diagramă se observă că multiplicitatea legăturii este aceeași în cele trei cazuri. Lungimea legăturilor scade de la CN^- prin CO la NO^+

şi energia de disociere creşte în ordinea menţionată. Toţi aceşti ioni alături de CO sînt izoelectronici cu molecula de azot. În aceste molecule şi ioni există un surplus de electroni de legătură faţă de cei de antilegătură, astfel încît distanţele interatomice sînt scurte şi energiile de disociere mari.

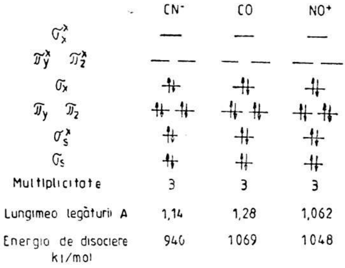


Fig. 3.39. Distribuţia electronilor în CN^-, CO şi NO^+.

În heteromolecule, o mare contribuţie la orbitalii moleculari formaţi din doi orbitali atomici iniţiali este dată de orbitalul atomic al cărui nivel energetic este mai apropiat de orbitalul molecular. Altfel spus, o mai mare contribuţie la orbitalul de legătură este adusă de orbitalul atomic al atomului cel mai electronegativ, iar la orbitalul de antilegătură de orbitalul atomic al atomului cel mai puţin electronegativ.

Molecule triatomice. *Dihidrura de beriliu.* Dihidrura de beriliu este o moleculă liniară. Elementele de simetrie o încadrează în grupul punctual $D_{\infty h}$. Orbitalele s_1 şi s_2 ale atomilor de hidrogen terminali pot forma două combinaţii liniare:

$$\psi \simeq (s_1 + s_2) \qquad \sigma_g^+$$

$$\psi^* \simeq (s_1 - s_2) \qquad \sigma_u^+$$

dar ψ şi ψ^* sînt puţin diferite deoarece suprapunerea s_1 şi s_2 este mică. Se consideră orbitalii atomici ai atomului central care s-ar putea suprapune (asemănare de simetrie) cu TASO ai hidrogenului, (Terminal atom symmetry orbitals). Pentru aceasta să consultăm tabela de caractere a grupului punctual $D_{\infty h}$, spre a observa simetria orbitalilor s, x, y şi z ai beriliului. Să schiţăm orbitalii TASO, orbitalii atomici ai atomului central şi să comparăm suprapunerile nenule care se observă în figura 3.40. Din figură se observă că orbitalii atomici s ai beriliului au $S>0$, cu ψ, orbitalul atomic p_z al beriliului are $S<0$ cu ψ^* şi orice alţi componenţi dau $S=0$. Construirea diagramei energiei orbitalilor moleculari se poate face direct. Recunoscînd în primul moment că orbitalii atomici $2s$ şi $2p$

ai beriliului sînt mai puțin electronegativi decît orbitalii atomici 1*s* ai hidrogenului se poate prezenta schița diagramei energiei orbitale și alăturat schițele orbitalilor moleculari respectivi (fig. 3.41). Să notăm că orbitalii beriliului Φ_x și Φ_y sînt orbitali de nelegătură. Deoarece BeH_2 are patru

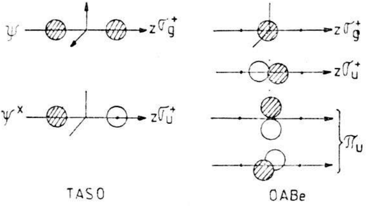


Fig. 3.40. Schița orbitalilor atomici din BeH_2.

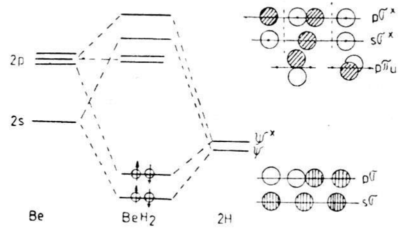


Fig. 3.41. Diagrama energiei și a orbitalilor moleculei BeH_2.

electroni de valență (doi ai beriliului și unul de la fiecare atom de hidrogen) configurația electronică moleculară este:

$$(s\sigma)^2(p\sigma)^2(p\pi_u)^0(s\sigma^*)^0(p\sigma^*)^0$$

Există deci două perechi de electroni de legătură. Se poate spune, în termeni generali, că fiecare legătură are ordinul de legătură 1(1/2 de la fiecare orbital $s\sigma$ și $p\sigma$). În molecula BeH_2 orbitalul molecular $p\sigma$ este un HOMO și orbitalul dublu degenerat $p\pi_u$ este LUMO. Acest aspect este foarte important pentru a înțelege reacțiile moleculare. Din cauză că hidrogenul este mai electronegativ decît beriliul, probabilitățile perechilor de electroni pentru $s\sigma$ și $p\sigma$ trebuie să fie mai mari pe hidrogen decît pe beriliu. Altfel, spus dacă scriem;

$$s\sigma = a\Phi_s + b\psi$$
$$p\sigma = c\Phi_z - d\psi^*$$

se așteaptă ca $a<b$ și $c<d$. Deci se poate spune că orbitalii moleculari $s\sigma$ și $p\sigma$ sînt polarizați spre atomii de hidrogen. Cele de mai sus se mai pot prezenta astfel: orbitalii terminali (TASO) de energie mică, contaminați cu orbitalii atomici ai beriliului se deplasează spre energie mai mică, pe cînd orbitalii atomici ai beriliului cu energie mai mare se deplasează prin contaminare cu TASO spre energie mai mare.

Molecule tetraatomice. *Molecula de amoniac.* Structura moleculei de amoniac aparține grupului punctual C_{3v}. Ținînd seama de sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului C_{3v} (tabelul 3.15), se observă că orbitalii atomului de azot au simetriile: orbitali s și p_z au simetria a_1, iar orbitalii p_x și p_y simetria e. Trei orbitali ai hidrogenului pot fi combinați împreună:

Tabelul 3.15

Caracterele reprezentărilor ireductibile ale grupului punctual C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Funcții
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	—1	
E	2	—1	0	x, y

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}[\varphi(H_1)+\varphi(H_2)+\varphi(H_3)] \qquad a_1$$

$$\left.\begin{aligned} \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi(H_2)-\varphi(H_3)] \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}[(2\varphi(H_1)-\varphi(H_2)-\varphi(H_3)] \end{aligned}\right\} e$$

Se observă că ei au simetria a_1 și e. Primul interacționează numai cu orbitali s și p_z ai azotului, a doua pereche numai cu orbitali p_x și p_y ai azotului. Orbitalii ψ_2 și ψ_3 sînt ortogonali și pot fi aranjați ca de pildă ψ_2 să aibă aceleași proprietăți de simetrie ca p_x și ψ_3 ca p_y. Aceasta permite în continuare o simplificare a simetriei e fiindcă ψ_2 va fi ortogonal cu p_y și ψ_3 ortogonal cu p_x.

Determinantul secular se poate scrie cu ușurință:

$$\begin{array}{ccc|cc|cc} N(s) & N(p_z) & \psi_1 & N(p_x) & \psi_2 & N(p_y) & \psi_3 \\ \alpha_o-E & 0 & \beta_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_p-E & \beta_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta_1 & \beta_2 & \alpha_H-E & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & \alpha_p-E & \beta_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_3 & \alpha_H-E & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_p-E & \beta_3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_3 & \alpha_H-E \\ \hline \multicolumn{3}{c}{\underbrace{\qquad\qquad\qquad}_{a_1}} & \multicolumn{4}{c}{\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}_{e}} \end{array} = 0$$

Aceasta arată existența a două nivele dublu degenerate și trei nivele nedegenerate. Diagrama nivelelor energetice orbitale se observă în figura 3.42. Orbitalul σ_z este de nelegătură. Electronii sînt plasați în trei orbitali σ de legătură și unul σ_z^{non} de nelegătură. Trei orbitali σ^* sînt de antilegătură.

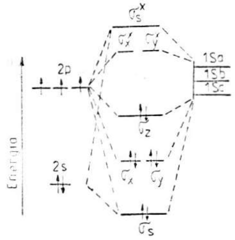


Fig. 3.42. Diagrama nivelelor energetice în NH_3.

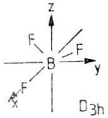


Fig. 3.43. Amplasarea BF_3 în sistemul de coordonate.

Moleculele BF_3, NF_3, ClF_3. Această serie de molecule prezintă diferențe mari față de molecula de amoniac. În primul rînd simetria lor este cu totul diferită. Astfel, trifluorura de bor aparține grupului punctual D_{3h}, trifuorura de azot grupului C_{3v} și trifluorura de clor grupului C_{2v}, altfel spus BF_3 are o structură plană trigonală, NF_3 — o structură piramidală și ClF_3 — o structură în *T*.

Din tabelul de caractere a grupului D_{3h} se poate observa că orbitalii atomici *s* și *p* ai borului sînt toți de simetrii diferite. Orbitalii *s* se comportă ca reprezentarea a_1', orbitalul p_z se comportă ca reprezentarea a_2'' și orbitalii p_x și p_y ca e'. Molecula BF_3 este amplasată în sistemul de coordonate ca în figura 3.43.

Din cauza faptului că atomul central este mai puțin electronegativ decît fluorul, nivelele energetice moleculare nu vor mai fi simetrice față de cele atomice. Cu alte cuvinte trebuie să se țină seama de faptul că energia orbitalilor atomici mai puțin electronegativi este mai mare, iar cea a orbitalilor atomici mai electronegativi este mai mică.

Dacă se neglijează legăturile π între bor și fluor, orbitalul atomic al borului p_z este de nelegătură.

Deoarece borul nu are un exces de perechi de electroni, nici unul din orbitalii moleculari de antilegătură nu sînt ocupați. Cei 24 de electroni ocupă orbitalii moleculari din figura 3.44.

Din această tratare simplă este greu de spus care este cel mai superior orbital ocupat (HOMO), dar pare rezonabil să admitem că cel mai inferior orbital neocupat (LUMO) este un orbital π^* în afara planului.

Deoarece partenerul de legătură al lui a_2'' este a_2'' * care are caracter de bor mai puternic decît de fluor (deoarece energia orbitalilor atomici $p\pi$ ai fluorului este mai scăzută decît a celor ai borului), LUMO este puternic concentrat pe bor și se poate privi ca orbitalul atomic $2p\pi$ al borului, întrucîtva localizat pe atomii de fluor. Deci LUMO este în primul rînd orbitalul responsabil de caracter de acid *Lewis* al trifluorurii de bor.

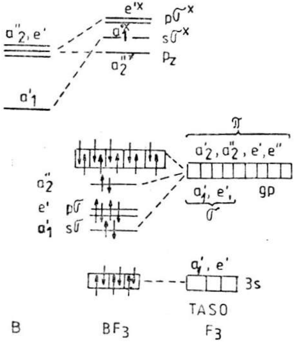


Fig. 3.44. Diagrama nivelelor energetice moleculare ale BF_3.

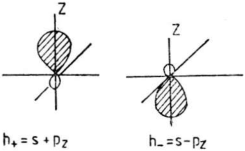


Fig. 3.45. Orbitali hibrizi h_+ și h_- ai azotului în NF_3.

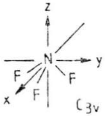


Fig. 3.46. Amplasarea NF_3 în sistemul de coordonate.

Din tabelul de caractere ale grupului punctual C_{3v} în care se încadrează molecula NF_3 rezultă că orbitalii atomului central s și p_z au simetria a_1 și se pot amesteca pentru a da orbitali atomici hibrizi (hao) notați h_+ și h_-. Aspectul acestor orbitali hibrizi se observă în figura 3.45. Deoarece orbitalul h_+ este dirijat în altă parte față de atomul de fluor, acesta nu poate să se suprapună puternic peste orbitalii atomici $p\sigma$ ai fluorului și va fi tratat ca de nelegătură. Orbitalii atomici ai azotului p_x, p_y și h_- se suprapun cu orbitalii atomici ai fluorului $p\sigma$ și deci dau socoteală de combinațiile de legătură și antilegătură cu TASO. Deoarece molecula NF_3 (fig. 3.46) are o pereche de electroni în exces, h_+ este ocupată. Acest orbital „un hibrid" *sp* este mai stabil decît un orbital atomic p de nelegătură în simetria D_{3h}. În diagramă (fig. 3.47) se observă modul în care se ocupă cu electroni nivelele energetice respective.

Se poate observa că dacă într-o structură cu o înaltă simetrie dubletele de electroni de pe ionii B^{3+} (zero), N^{3+} (unu) Cl^{3+} (două) sînt forțate să ocupe un orbital molecular σ, de antilegătură, apare o simetrie mai mică, de obicei o deformare a unghiurilor, ceea ce dă acestor electroni de nelegătură un rol special (vezi modelul *Gillespie*).

Pentru geometria C_{2v}, simetriile orbitalilor atomici ai atomului central sînt $s=a_1$, $p_z=a_1$, $p_y=b_2$ și $p_x=b_1$. Este clar că p_x este de nelegă-

tură. Deoarece σ şi p_z au aceeaşi simetrie, putem din nou forma orbitali h_+ şi h_-, unde h_+ va conţine o pereche de electroni care vor juca rol de nelegătură. Legătura σ implică orbitalii atomici p_y şi h_- ai atomului central. Este clar că excesul de două perechi ai Cl^{3+} au ambele roluri de perechi neparticipante (p_x şi h_+) în ClF_3 şi aceasta conferă moleculei o

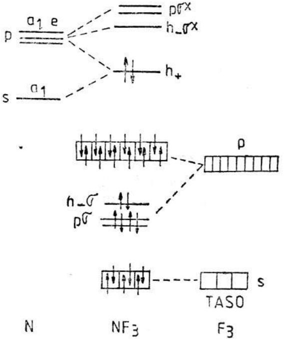


Fig. 3.47. Diagrama nivelelor energetice ale NF_3.

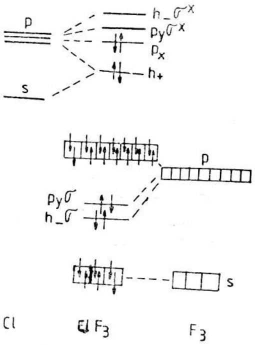


Fig. 3.48. Diagrama energiei orbitale pentru ClF_3.

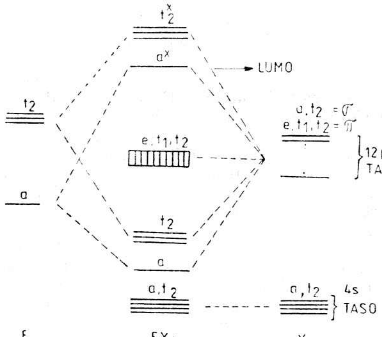


Fig. 3.49. Diagrama energetică a orbitalilor pentru un compus EX_4.

geometrie stabilă. O schiță a unei diagrame energetice orbitale, luînd în considerare numai legăturile σ, se observă în figura 3.48.

Molecule pentaatomice. Moleculele de tip EX_4 prezintă diferite simetrii. Astfel, de pildă SiF_4 aparține grupului punctual T_d, SF_4 aparține grupului punctual C_{2v} și XeF_4 grupului D_{4h}. Să examinăm orbitalii terminali TASO s și $p\sigma$. Orbitalii $p\pi$ TASO într-o primă aproximație vor fi tratați ca de nelegătură.

Cu aceste aproximații se prezintă, în figura 3.49, diagrama energiei orbitale, pentru un compus EX_4 ce aparține grupului punctului tetraedric. Se poate observa că sînt plini orbitalii moleculari pînă la a^*, care este cel mai inferior orbital molecular neocupat cu electroni. Din diagramă se observă că orice moleculă care are octetul complet are toți orbitalii moleculari de legătură plini și toți orbitalii moleculari de antilegături liberi.

3.3. LEGATURA CHIMICĂ ÎN COMBINAȚIILE COMPLEXE

Legătura chimică în combinațiile complexe a fost studiată încă de la începutul existenței acestora de către K. V. Blomstrand [20], S. M. Jörgensen [21] etc. Importante contribuții a adus mai ales Alfred Werner [22] la începutul secolului nostru. Menționăm, de asemenea, contribuțiile lui I. I. Cerniaev [23] (Principiul influenței în trans), J. H. van Vleck [24] (Explicarea proprietăților magnetice în teoria cîmpului cristalin) și H. Hartmann [25] (Explicarea spectrelor combinațiilor complexe în teoria cîmpului cristalin).

Denumirea de *combinație complexă* este legată de lucrările lui Alfred Werner (1866—1919) care a clasificat combinațiile chimice în *simple* și *complexe* (de ordinul întîi și de ordinul doi).

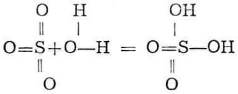
Avînd în vedere numerele de oxidare ale elementelor și afinitatea lor reciprocă, elementele se combină pentru a forma combinații simple. Astfel din reacția:

$$Fe^{2+} + 2CN^- = Fe(CN)_2$$

se formează o combinație simplă $Fe(CN)_2$. Se constată că dicianura de fier reacționează în continuare cu cianura de potasiu spre a se forma hexacianoferatul (II) de potasiu:

$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6]$$

Combinațiile complexe rezultă prin reacția deci a unor molecule în care valența principală a elementelor este satisfăcută. În acest sens acidul sulfuric este o combinație complexă:



Există un număr foarte mare de tipuri de combinații complexe. Menționăm aducții:

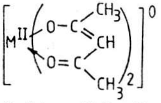
$$BF_3+NH_3=F_3B \leftarrow NH_3$$

acvo-complecșii:

$$AlCl_3+{}_6H_2O=[Al(H_2O)_6]Cl_3$$

amino-complecșii:

$$CuSO_4+{}_4NH_3=[Cu(NH_3)_4]SO_4$$

chelații:  sau [M″(acac)$_2$], unde M=Be, Mn, Co, Pt etc. și acac=acetilacetona

izopoliacizii și izopolisărurile:

$$6MoO_4^{2-}+6H^+ \xrightarrow{pH=5,5-6,5} [Mo_6O_{21}]^{6-}+3H_2O$$

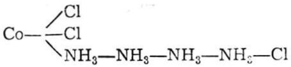
combinațiile complexe polinucleare (ca de exemplu pentahalogenura de decaammin-μ-aminodicobalt III: $[(NH_3)_5—Co—NH_2—Co(NH_3)_5]X_5$ combinațiile cluster: M_2' $[Mo_6Cl_8Cl_6]\cdot6H_2O$ și altele.

Principalele concepții teoretice care au căutat să explice legătura chimică în combinațiile complexe au fost:

1) teoria catenelor;
2) teoria coordinației;
3) teoria electrostatică;
4) teoria legăturii de valență;
5) teoria cîmpului cristalin;
6) teoria orbitalilor moleculari.

3.3.1. TEORIA CATENELOR

Teoria catenelor a fost formulată de către K. V. Blomstrand [20] și S. M. Jőrgensen [21]. În acest sens din combinația $CoCl_3\cdot4NH_3$ tratată cu $AgNO_3$ precipită numai un atom de clor. Pentru a justifica acest fapt, combinația complexă se reprezintă astfel în teoria catenelor:



3.3.2. TEORIA COORDINAȚIEI A LUI ALFRED WERNER

A. Werner (1893) a făcut trei ipoteze pentru a explica legătura chimică și structura combinațiilor complexe.

1. Atomii posedă valențe principale. Pe baza acestora se formează combinațiile simple de ordinul întîi:

$$Hg^{2+}+{}_2I^-=HgI_2$$

2. Atomii mai posedă valențe secundare. Folosind aceste valențe secundare, atomii pot forma legături cu alți ioni sau molecule, cu toate că valențele principale (conforme cu teoria clasică a valenței) fuseseră satisfăcute. Werner afirmă că după satisfacerea valențelor principale, atomii mai posedă un rest de afinitate. Grupele coordinate de atomul central prin valențele secundare se găsesc într-o primă *sferă de coordinație* pentru care Werner introduce notația cu paranteze pătrate. Se formează în acest fel o combinație complexă, sau de ordinul doi:

$$HgI_2+2KI=K_2[HgI_4]$$

3. Valențele secundare sînt dirijate în spațiu. Studiind izomeria combinațiilor complexe ale cobaltului hexacoordinat, Werner a tras concluzia că cei șase liganzi sînt orientați spre vîrfurile unui octaedru regulat. Din numărul de izomeri ai combinațiilor complexe ale platinei bivalente, cu numărul de coordinație patru, Werner a stabilit că aceștia au o structură plan pătrată.

Moleculele neutre sau ionii din prima sferă de coordinație se numesc *liganzi*. Aceștia se leagă de un ion metalic central. În exemplul de mai sus iodul este ligand. Numărul de liganzi din prima sferă de coordinare poartă numele de *număr de coordinare*. Numerele de coordinare pot lua valori de la 2 la 12, cele mai frecvente fiind 4 și 6.

Pentru a distinge între moleculele și ionii care fac parte din prima sferă de coordinație și cei din a doua (sfera de ionizare), Werner a folosit metoda conductibilității electrice a soluțiilor combinațiilor complexe. Ținînd seama că mărimea conductibilității electrice este o măsură a numărului de ioni din soluție, se pot formula combinațiile complexe respective.

Astfel, de exemplu, din faptul că conductibilitatea electrică în soluție 10^{-3} molară a combinației $PtCl_4\cdot 6NH_3$ este 552,9 $ohmi^{-1}$, valoare aproximativă care se obține pentru un electrolit simplu care în soluție se disociază în cinci ioni, s-a putut formula combinația respectivă astfel $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$. Formularea aceasta este în acord cu faptul că numărul ionilor de clorură precipitați cu azotat de argint este patru. Cu alte cuvinte există patru ioni de clorură în sfera de ionizare.

Apărută cu mult înainte de cunoașterea structurii atomilor și moleculelor, teoria lui *Werner* nu explică *natura valențelor secundare* prin care atomul central se leagă de moleculele sau ionii cu care formează combinațiile complexe.

3.3.3. TEORIA ELECTROSTATICĂ A LUI KOSSEL—MAGNUS

Teoria lui W. Kossel [26] și A. Magnus [27] explică posibilitățile de formare și stabilitatea combinațiilor complexe, care în teoria lui *A. Werner* obținuseră o explicație formală. Teoria lui *Kossel*, aplicată combinațiilor complexe, reduce problema formării și stabilității lor la o problemă de energetică clasică în cadrul modelului electrostatic al legăturii chimice.

Se admite că doi ioni cu sarcinile e și e' interacționează cu o forță:

$$F=-\frac{ee'}{r^2}$$

Cînd aceștia se apropie cu distanța — dr, lucrul elementar dL efectuat este:

$$\mathrm{d}L=-F\,\mathrm{d}r=\frac{ee'}{r^2}\,\mathrm{d}r$$

de unde:

$$L=\int_{\infty}^{d}\frac{ee'}{r^2}\,\mathrm{d}r=-\frac{ee'}{d}$$

unde d este distanța de echilibru, iar r — raza ionului. Variația energiei sistemului este $\Delta E=-L$ în procesul de interacțiune în care se produc forțe de atracție și de repulsie.

Pentru un ansamblu de ioni, energia sistemului va fi:

$$\Delta E=\Sigma\frac{ee'}{d}$$

Pentru un compus simplu de tipul MX, dacă r și r' sînt razele celor doi ioni, va exista un singur termen atractiv și deci:

$$\Delta E=-\frac{e^2}{r+r'}$$

Pentru un compus complex de tipul $(MX_2)^-$, ținînd seama și de figura 3.50, se poate scrie:

$$\Delta E=-\frac{2e^2}{r+r'}+\frac{e^2}{2(r+r')}=-1{,}5\,\frac{e^2}{r+r'}$$

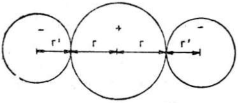


Fig. 3.50. Compus complex de tipul MX_2^-.

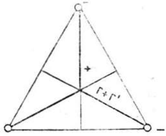


Fig. 3.51. Compus de tipul MX_3^{2-}.

Deci există doi termeni atractivi și un termen repulsiv. Pentru un compus complex de tipul $[MX_3]^{2-}$ (fig. 3.51), energia sistemului se poate scrie:

$$\Delta E=-3\,\frac{e^2}{r+r'}+3\frac{e^2}{\sqrt{3}\,(r+r')}=-1{,}268\,\frac{e^2}{r+r'}$$

În acest caz sînt trei termeni de atracție a cationului din centru cu ionii monovalenți negativi aflați în vîrfurile triunghiului echilateral

la distanța $r+r'$ și trei termeni de repulsie referitori la interacțiunea anionilor de pe cele trei laturi, aflați la distanța $\sqrt{3}(r+r')$.

Deci, pentru cazul în care interacționează un cation monovalent cu un anion monovalent, cel mai stabil compus nu este cel ce corespunde saturării valențelor clasice MX, ci un ion complex de tipul $[MX_2]^-$ pentru care energia sistemului este minimă. Ionul complex $[MX_3]^{2-}$ cu numărul de coordinație 3 este mai puțin stabil ($-1{,}268 > -1{,}5$). Acest calcul simplu explică posibilitatea de formare și stabilitatea unor combinații complexe. Prin urmare, în cazul cationilor monovalenți și anionilor monovalenți, ionul complex cu număr de coordinație doi este cel mai stabil din motive energetice.

Calcule de acest tip prevăd pentru energia unui ion cu valența 4 înconjurat de 6 ioni monovalenți sau de 3 sau 4 ioni divalenți stabilitatea maximă. Rezultatele sînt în foarte bună concordanță cu experiența.

3.3.4. TEORIA LEGĂTURII DE VALENȚĂ (MLV) APLICATĂ COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Teoria (metoda) legăturii de valență a fost aplicată la explicarea legăturii chimice în combinațiile complexe, de către Linus Pauling [28]. La baza acestei teorii stă concepția că legătura chimică formată între ligandul donor și ionul central acceptor este o legătură σ bielectronică bicentrică, numită *covalent coordinativă* care, odată formată are toate atributele unei legături covalente. Numărul acestor legături covalent coordinative este egal cu numărul de coordinare al ionului central din combinația complexă. Orbitalii ionului central folosiți de liganzi sînt de obicei orbitali hibrizi. Acest fapt explică structura spațială a ionilor complecși. Metalele tranziționale, pe lîngă legăturile de valență simple σ, mai pot forma și legături multiple π. Se cunoaște și cazul în care ionul metalic central este donorul dubletului de electroni, iar ligandul este acceptorul, în procesul de formare a unei legături π. O astfel de legătură se numește *π-dativă*.

Stereochimia ionilor complecși în metoda legăturii de valență este explicată prin teoria hibridizării. Principalele tipuri de hibridizare sînt hibridizarea tetraedrică, plan-pătrată și octaedrică.

Hibridizarea tetraedrică de tip sp^3 are loc mai ales în atomi care posedă orbitali *d* complet sau aproape complet ocupați cu electroni, ca de exemplu: Zn(II), Cd(II), Hg(II), Cu(I), Ag(I), Au(I). Există însă și alte combinații cu structură tetraedrică. În acest sens se menționează ionii $[BF_4]^-$, $(NH_4)^+$ etc.

În trifluorura de bor, acest element prezintă un orbital vacant starea sa de hibridizare fiind sp^2, adică trigonală. La reacția acestei combinații cu o fluorură alcalină, atomul de bor cîștigă o hibridizare sp^3 tetraedrică (fig. 3.52).

Un alt exemplu de hibridizare tetraedrică este ionul $[Zn(CN)_4]^{2-}$ (fig. 353).

Se observă că în exemplul de mai sus borul are configurația electronică a neonului, iar zincul cea a criptonului, gaze rare care urmează un sistem.

Hibridizarea plan-pătrată de tip dsp^2, se observă la combinații complexe cu număr de coordinație patru. Combinațiile Ni(II), Pt(II), Pd(II), Au(III) și altele fac parte din această categorie. Modul în care se realizează această hibridizare rezultă din figura 3.54.

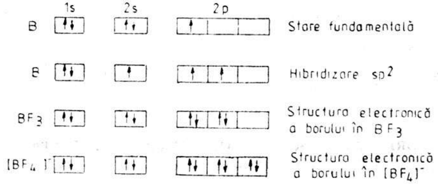


Fig. 3.52. Hibridizarea sp^3 în ionul BF_4^-.

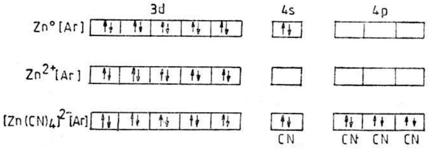


Fig. 3.53. Hibridizarea sp^3 în ionul $[Zn(CN)_4]^{2-}$.

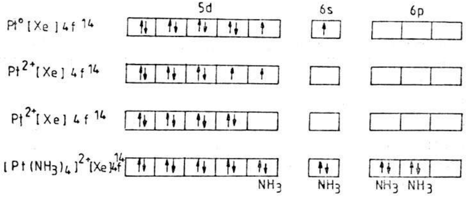
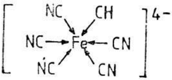


Fig. 3.54. Hibridizarea dsp^2 în ionul $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$.

Hibridizarea octaedrică de tip d^2sp^3 definește formarea a șase legături σ dirijate spre vîrfurile unui octaedru regulat. În consecință, atomul sau ionul central trebuie să aibă cei șase orbitali d^2sp^3 liberi care să poată fi ocupați de perechile de electroni ai liganzilor (fig. 3.55).

Deci, după împerecherea forțată a electronilor în primii trei orbitali $3d$, orbitalii d^2sp^3 se hibridizează și primesc fiecare cîte un dublet de electroni ai carbonului din grupa $(:C \equiv N:)^-$, formînd un ion complex octaedric. Pe această bază ionul respectiv se formulează astfel:



Legături π—dative. Teoria hibridizării elaborată de G. E. Kimball [29] permite să se prevadă concomitent cu formarea unor legă-

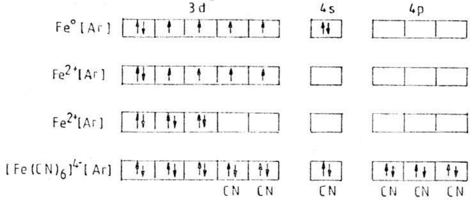


Fig. 3.55. Hibridizarea d^2sp^3 în ionul $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

turi σ și a unor legături π. Astfel, în cazul combinației complexe de mai sus, orbitalii fierului d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} fiind dirijați pe direcția bisectoarelor axelor de coordonate ale unui complex octaedric (fig. 3.56), au o orientare favorabilă formării unor legături π cu orbitalii p sau d vacanți ai liganzilor, mai slabe decît legăturile σ. Formarea legăturilor σ și π în cazul legării ionului CN^- de atomul de fer se poate prezenta ca în figura 3.57.

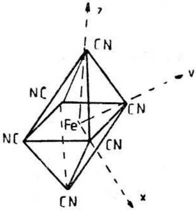


Fig. 3.56. Ionul $[Fe(CN)_6]^{4-}$ și sistemul de axe din octaedru.

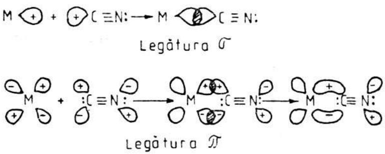


Fig. 3.57. Formarea legăturilor σ și π.

Din suprapunerea orbitalilor, în afara direcției de legătură σ pot rezulta următoarele tipuri de legături π-dative:

a) legături $p_\pi - p_\pi$ întîlnite rar între orbitalii p ai atomului central ocupate cu electroni și orbitali p liberi ai liganzilor;

b) legături $p_\pi - d_\pi$ între orbitali p liberi ai liganzilor și orbitali d_{xy}, d_{yz} și d_{zx} ocupați cu electroni ai atomului central;

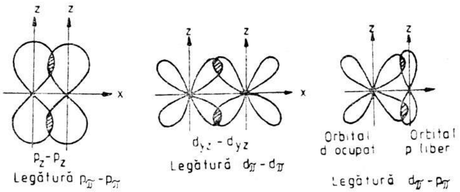
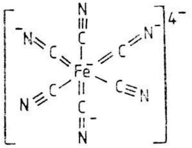


Fig. 3.58. Tipuri de legături dative.

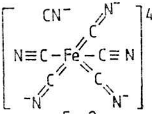
c) legături $d_\pi - d_\pi$ între orbitalii d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} ocupați cu electroni ai atomului central cu orbitali d liberi ai liganzilor. Schițarea acestor tipuri de legături se observă în figura 3.58.

Legătura π-dativă contribuie la întărirea legăturii metal-ligand. Formarea legăturilor π-dative contribuie la împrăștierea sarcinii negative de pe ionul central pe liganzi. În formularea de mai sus a ionului $[Fe(CN)_6]^{4-}$ numai cu legături σ este necesar să acceptăm că atomul de fer acumulează patru sarcini negative, dar metalele nu sînt acceptori de electroni. Pentru a depăși această obiecție, o cale constă în admiterea formării unor legături dative. În acest mod, trei grupe cian poartă sarcini negative, ferul rămînînd încărcat numai cu o sarcină negativă, ceea ce este mai aproape de adevăr. Trebuie să scoatem însă în evidență faptul că un astfel de atom de fer are valența nouă cu totul neobișnuită, în care sînt implicați 5 orbitali d, unul s și trei p. Se poate afirma că dacă energia de desperechere a electronilor atomului de fer din starea fundamentală nu este prea mare, se poate crea un atom cu cinci electroni d, unul s și doi p desperecheați. Dacă acesta mai primește un electron de la o grupă CN^- se obține un ion de fer cu o sarcină negativă și nouă electroni impari capabili de a forma cele nouă legături de mai sus.

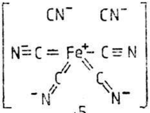


Structura cu duble legături pentru $[Fe(CN)_6]^{4-}$ este numai una dintre structurile de acest tip. Alte structuri asemănătoare se obțin prin schimbarea poziției dublelor legături și a sarcinilor pe atomii de azot. Pe lîngă stabilitatea mai mare, rezultată din numărul legăturilor, energia de

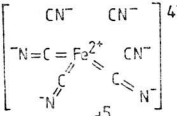
rezonanță ar stabiliza și această moleculă și ar compensa energia necesară excitării atomului de fer. Pe lîngă structura de mai sus s-ar mai putea formula și alte structuri în care valența atomului de fer ar fi opt, șapte și șase, respectiv:



d^5sp^2



d^5sp



d^5

Rezonanța între aceste structuri dă tuturor legăturilor între atomul de fer și grupele cian același caracter, și anume, parțial de legătură simplă σ, parțial de legătură dublă π și parțial ionic.

Proprietățile magnetice în metoda legăturii de valență. L. Pauling [30] a explicat proprietățile magnetice ale ionilor complecși și magnetismul anormal. Scăderea paramagnetismului ionului simplu, cînd acesta este complexat, s-a explicat prin împerecherea unor electroni. Astfel, ionul de fer (II), care posedă patru electroni impari, are configurația dată în figura 3.59 și un moment magnetic de 4,9 μ_B, pe cînd ionul hexacianoferat (II) are momentul magnetic nul. În schemă Ar înseamnă configurația electronică a argonului. Acest fapt se datorează împerecherii electronilor $3d$ ai ferului în orbitali $3d$, pentru a rămîne liberi doi orbitali $3d$, unul $4s$ și trei $4p$ ceruți de hibridizarea d^2sp^3. Ionul hexacianoferat (III) prezintă un moment magnetic corespunzător unui electron impar (1,8 μ_B). Ionul $[FeF_6]^{3-}$ prezintă un moment magnetic de 5,9 μ_B ca

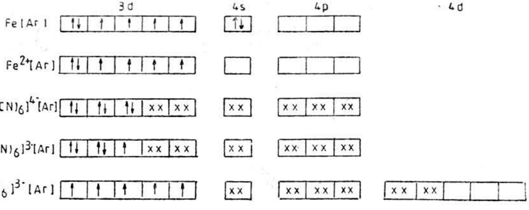


Fig. 3.59. Configurația electronică a ionilor complecși ai Fe^{2+}.

și ionul fer (III). Se presupune, în acest caz, un aranjament al electronilor care nu afectează starea electronică a ionului de fer trivalent. Se formează un *complex extern*.

Proprietățile magnetice au fost folosite cu o dovadă pentru adoptarea unui anumit tip de structură. Ionul $[Ni(CN)_4]^{2-}$ este diamagnetic, în acord cu configurația electronică din figura 3.60

Într-un ion diamagnetic $[Ni(CN)_4]^{2-}$ trebuie să fie implicați în formarea legăturilor orbitalii dsp^2. Însă, o hibridizare dsp^2 cere o structură plană a ionului. Proprietățile magnetice sînt o dovadă pentru structura plană. Hibridizarea sp^3 cere o structură tetraedrică. În acest caz combinația complexă $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ trebuie să fie paramagnetică.

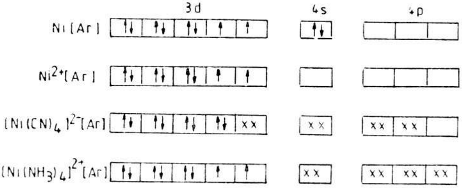


Fig. 3.60. Configurația electronică a ionilor complecși ai Ni^{2+}.

Diferența în proprietățile magnetice ale celor două tipuri de combinații cu *spin maxim* (High spin complex) și cu *spin minim* (Low spin complex) a fost folosită drept un criteriu pentru tipul de legătură. Scăderea momentului magnetic s-a considerat un criteriu pentru legătura covalentă. Acest criteriu nu are însă o valabilitate generală.

3.3.5. TEORIA CÎMPULUI CRISTALIN (TCC)

H. Bethe [31] a pus bazele teoriei cîmpului cristalin aplicat de J. H. van Vleck [24] la explicarea proprietăților magnetice ale combinațiilor complexe și de H. Hartmann [25] la explicarea spectrelor combinațiilor complexe. În limitele acestei teorii, interacția ionului central cu liganzii poate fi tratată mai riguros, admițînd că electronii ionului central sînt supuși la acțiunea cîmpului electrostatic generat de sarcinile sau dipolii liganzilor. Efectul cîmpului electrostatic se tratează ca o perturbație, după metoda consacrată. Această imagine a fost considerată ca o dezvoltare a modelului electrostatic, deși simplificarea este destul de severă.

Teoria cîmpului cristalin a reprezentat un succes în explicarea proprietăților magnetice ale combinațiilor complexe și a spectrelor acestora. Cîteva exemple scot în evidență formalismul metodei.

Combinații complexe octaedrice cu configurație $3d^1$. Configurația electronică $3d^1$ apare în ionul Ti^{3+} care se poate considera că există în ionul complex $(TiCl_6)^{3-}$. Stările posibile ale unui electron $3d$ sînt reprezentate de baza de funcții proprii $3d$ ale atomului de titan. Modul cum se comportă orbitalii $3d$ scriși sub formă reală, sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului punctual octaedric O_h, se va explica printr-un exemplu. Acțiunea operațiilor de simetrie asupra orbitalilor $3d$ se poate ușor înțelege pornind de la modul în care se comportă axele x, y și z sub

acțiunea acestor operații. Avînd în vedere amplasarea ionului complex în sistemul de coordonate (fig. 3.61), direcția axelor de simetrie și prezentînd rezultatul acțiunii operației C_2 asupra axelor sub forma unei matrice, se obține:

C_2	C_2x	C_2y	C_2z
x	−1	0	0
y	0	−1	0
z	0	0	1

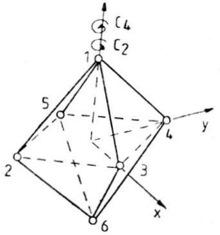


Fig. 3.61. Ion complex octaedric.

Rezultatul se interpretează astfel:

Printr-o rotație de 180°, coordonata x se transformă în $-x$ care în scris se prezintă astfel:

$$C_2x = -1x$$

Analog $C_2z = 1z$. Cifrele —1, 1 se găsesc în tabel. $C_2x = z$ arată că axa C_2 este pe direcția axei z. Zerourile din tabel arată că C_2 aplicat lui z nu se transformă nici în x nici în y. Repetînd procedeul cu orbitalii $3d$ se obține matricea:

C_2	$C_2d_{z^2}$	$C_2d_{x^2-y^2}$	C_2d_{xy}	C_2d_{xz}	C_2d_{yz}
$\sqrt{\frac{1}{12}}(2z^2-x^2-y^2)$	1	0	0	0	0
$\frac{1}{2}(x^2-y^2)$	0	1	0	0	0
xy	0	0	1	0	0
xz	0	0	0	−1	0
yz	0	0	0	0	−1

Prin definiție suma diagonalei principale a matricei se numește *caracterul operației de simetrie respectivă* (C_2). În acest caz, acesta este 1. Pentru exemplificare avem

$$C_2xz = -1xz$$

Cifra —1 se observă în matricea respectivă, iar caracterul operației C_2 este 1 în tabelul 3.16.

Procedînd în mod asemănător cu toate operațiile de simetrie, se obține sistemul de caractere reductibile al reprezentării Γ_{3d} din tabelul 3.16.

Analizînd tabelul de caractere a grupului octaedric se observă că nici o reprezentare ireductibilă nu are dimensiunea 5 ca Γ_{3d} din tabel. Deci reprezentarea Γ_{3d} este reductibilă. Se constată ușor prin simplă confruntare a tabelului caracterelor reductibile cu tabelul caracterelor ireductibile, că Γ_{3d} se compune din reprezentările ireductibile E_g și T_{2g}.

Tabelul de caractere al bazei Γ_{3d}

S	E	$6C_4$	$3C_2$	$6C'_2$	$8C_3$	i	$6iC_4$	$6iC_2$	$6iC'_2$	$8iC_3$	Funcții
Γ_{3d}	5	—1	1	1	—1	5	—1	1	1	—1	
E_g	2	0	2	0	—1	2	0	2	0	—1	(z^2, x^2-y^2)
E_{2g}	3	—1	—1	1	0	3	—1	—1	1	0	xy, yz, zx

Conchidem că orbitalii $3d$ se scindează în cîmp octaedric în două grupuri: un grup dublu degenerat notat E_g și celălalt triplu degenerat notat T_{2g}

$$\Gamma_{3d}=E_g+T_{2g}(O_h).$$

Problema interacției orbitalilor $3d$ cu un cîmp de simetrie octaedrică se formulează cantitativ astfel. Ecuația lui *Schrödinger* [1] pentru un ion complex se scrie

$$H\psi=E\psi$$

unde

$$H=-\frac{1}{2}\Sigma_i \nabla_i^2-\Sigma_i \frac{Z}{r_i}+\Sigma_{ij} \frac{1}{r_{ij}}+\Sigma_i\xi(r_i)\vec{l}_i\times\vec{s}_i+\Sigma_{il} \frac{Z_l}{r_{il}}-\Sigma_{il'} \frac{\mu_{l'}}{r_{il}^{2'}}$$

Indicii i și j se extind la toți electronii ionului central, indicii l și l' la toți liganzii. Termenii se referă la energia cinetică potențială, interacția interelectronică, interacția spin-orbită, interacția cu liganzii și interacția cu liganzi dipoli.

Rezolvînd ecuația lui Schrődinger cu primii doi termeni din operatorul H, electronii se clasifică în orbitalii-pseudo-hidrogenoizi de tipul ψ_{nlms} cu energii ce depind de n și de l $(E=E(n, l)$. Admițînd că interacția spin-orbită este neglijabilă, că în cazul $(3d)^1$ repulsia interelectronică este zero și că liganzii sînt ioni și nu sînt dipoli, se face un calcul de perturbație asupra bazei de funcții proprii monoelectronice ψ_{nlms} folosind ca operator de perturbație termenul:

$$V=\sum_{l=1}^{6} \frac{1}{r_{il}}$$

Calculul numeric al energiei cere rezolvarea următoarei ecuații seculare:

$$\begin{vmatrix} H_{aa}-E & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{bb}-E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{cc}-E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{dd}-E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{ee}-E \end{vmatrix}=0$$

În expresia determinantului secular s-a notat cu H, care poartă indici, o integrală ca de exemplu:

$$H_{aa}=\int da\ V\ da\ dv=(a \mid V \mid a)$$

unde da este un orbital ψ_{nlms} dintre cei cinci orbitali $3d$, notat cu a. S-a văzut mai înainte că cei cinci orbitali $3d$ se transformă sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului punctual octaedric ca reprezentările E_g și T_{2g}.

Teorema de necombinare afirmă că sînt nule elementele de matrice între funcții proprii ce aparțin la reprezentări diferite și chiar cele ce aparțin la aceeași reprezentare ireductibilă dacă funcțiile proprii diferă cel puțin prin caracterul unei operații de simetrie. Aceasta justifică elementele de matrice zero de mai sus. Numărul rădăcinilor ecuației seculare este egal cu numărul reprezentărilor ireductibile. În consecință, trei rădăcini sînt reale și egale și două rădăcini sînt reale și egale. Gradul de degenerare al energiei este egal cu gradul de degenerare al reprezentărilor ireductibile respective:

$$E_{(E_g)}=H_{dd}=H_{ee}=6G(0)+G(4);\quad E_{(T_{2g})}=H_{aa}=H_{bb}=H_{cc}=6G(0)-\frac{2}{3}G(4)$$

Integralele de tipul de mai sus sînt funcții de r, θ și φ. De obicei se face integrarea în raport cu θ și φ, pe cînd integrala în raport cu r se exprimă sub forma unor parametri $G(k)$ care, de obicei, nu se calculează ci se determină semiempiric din date experimentale. Termenul $G(0)$ este egal pentru toate stările și deci se poate neglija. Conchidem că orbitalii de 5 ori degenerați în ionul liber se scindează cînd acesta este introdus într-un ion complex de simetrie octaedrică în două subnivele, unul triplu și altul dublu degenerat (fig. 3.62). Prin absorbție de energie elec-

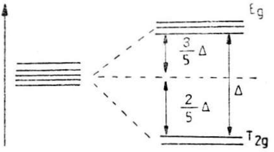


Fig. 3.62. Scindarea nivelelor d^1 în cîmpul liganzilor.

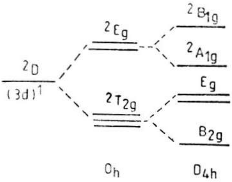


Fig. 3.63. Efect *John—Teller* la complecșii hexacoordinați ai Ti(III).

tronul $3d$ al titanului trivalent pozitiv este excitat de la nivelul T_{2g} pe nivelul E_g. Revenirea în stare fundamentală prilejuiește emiterea unei radiații responsabilă de unica bandă din spectrul ionilor complecși octaedrici ai titanului trivalent.

Efectul Jahn—Teller. O teoremă datorată lui H. A. Jahn și E. Teller [32] afirmă că starea fundamentală a unei molecule sau ion complex nu trebuie să fie degenerată sau să aibă o degenerare minimă.

Aceasta înseamnă că combinația respectivă se distorsionează pentru a lua o simetrie mai scăzută. Simetria fiind alta, sistemul de termeni este diferit. În cazul $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ termenul fundamental este $^2T_{2g}$. Dacă se variază poziția a doi liganzi în *trans* rezultă simetria D_{4h}. Sistemul de termeni se observă în figura 3.63 și este în acord cu teorema *Jahn—Teller*. În consecință, complecșii hexacoordinați ai titanului trivalent sînt distorsionați. Se poate prevedea *efect Jahn—Teller* la complecși octaedrici ai Ti(III), Fe(II) și Co(III) cu configurație d^1 și d^8 (stare fundamentală T_{2g}), la complecșii Mn(III), Cr(II), Cu(II) cu configurație d^4 și d^9 (stare fundamentală E_g) și cei de V(III), Ti(II) și Co(II) cu configurație d^2 și d^7 (stare fundamentală T_{1g}).

Proprietăți magnetice ale combinațiilor complexe în teoria cîmpului cristalin. Proprietățile magnetice anormale ale combinațiilor complexe au fost explicate de L. Pauling [30] pe baza unui model covalent. J. H. van Vleck [24] a fost primul care a explicat aceleași proprietăți pe baza unui model electrostatic. Admițînd o schemă monoelectronică (obținută la configurația $(3d)^1$) să admitem două cazuri: cînd Δ este mic (cîmp slab) și cînd Δ este mare (cîmp puternic). Să discutăm comportarea magnetică a compușilor octaedrici d^6 (Co^{3+} și Fe^{2+}), ținînd seama de figura 3.64. În cîmp slab electronii ocupă întîi ambele nivele cu cîte un electron și apoi se împerechează rezultînd 4 electroni impari ca și în ionul liber (aceleași proprietăți magnetice=complecși normali). În cîmp puternic configurația este $(t_{2g})^6$, complecșii sînt diamagnetici, adică total diferiți prin proprietățile magnetice de ionul liber (complecși anormali).

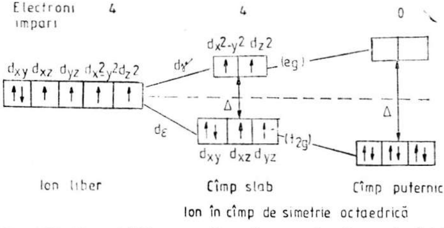


Fig. 3.64. Proprietăți magnetice ale complecșilor octaedrici $d^6(Co^{3+}, Fe^{+2})$ într-o schemă monoelectronică.

Combinațiile $[Co^{III}F_6]^{3-}$ și $[Fe^{II}(NH_3)_6]^{2+}$ se comportă normal, iar $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$ și $[Fe(CN)_6]^{4-}$ se comportă anormal din punct de vedere magnetic. Raționamente de acest fel sînt concentrate în tabelul 3.17.

Se observă că pentru configurațiile d^1, d^2, d^3, d^8, d^9 și d^{10} nu este importantă valoarea lui Δ în definirea proprietăților magnetice.

Tabelul 3.17

Proprietățile magnetice ale complecșilor cu configurație $(3d)^n$

Configurația	Spin maxim	N_1 electroni impari	Spin minim	N_2 electroni impari
d^1, d^2, d^3	—	—	—	—
d^4	$(t_{2g})^3 (e_g)^1$	4	$(t_{2g})^4$	2
d^5	$(t_{2g})^3 (e_g)^2$	5	$(t_{2g})^5$	1
d^6	$(t_{2g})^4 (e_g)^2$	4	$(t_{2g})^6$	0
d^7	$(t_{2g})^5 (e_g)^2$	3	$(t_{2g})^6 (e_g)^1$	1
d^8, d^9, d^{10}		—	—	—

Stabilizarea în cîmpul liganzilor. Ridicarea degenerării orbitalilor d în cîmp octaedric determină apariția orbitalilor t_{2g} mai stabili cu $2/5\ \Delta_0$ și a orbitalilor e_g mai puțin stabili cu $3/5\ \Delta_0$ decît ionul în cîmp de simetrie sferică O. Pentru un ion complex octaedric cu patru electroni d (fig. 3.65)

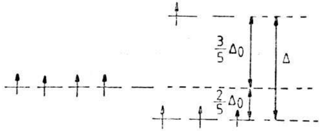


Fig. 3.65. Stabilizarea în cîmpul liganzilor.

se poate face următorul calcul. Pentru fiecare din cei trei electroni în orbitalul t_{2g} stabilizarea este de $2/5\ \Delta_0$ kJ/mol, deci în total $3 \cdot 2/5\ \Delta_0 = \frac{6}{5}\Delta_0$. Al patrulea electron în orbitalul e_g produce o destabilizare egală cu $-3/5\ \Delta_0$. În consecință stabilizarea finală este $\frac{6}{5}\Delta_0 - \frac{3}{5}\Delta_0 = \frac{3}{5}\Delta_0$. Calculul se referă la cazul unei combinații complexe $(3d)^4$ cu spin maxim.

În tabelul 3.18 sînt indicate energiile de stabilizare în cîmpul liganzilor pentru combinații complexe octaedrice cu spin maxim. Cifrele

Tabelul 3.18

Energii de stabilizare în cîmp octaedric

Electroni d	Energie de stabilizare
1, 6	$2/5\ \Delta_0$ (83,6 kJ/mol)
2, 7	$4/5\ \Delta_0$ (167,2 kJ/mol)
3, 8	$6/5\ \Delta_0$ (250,8 kJ/mol)
4, 9	$3/5\ \Delta_0$ (125,4 kJ/mol)
0, 5, 10	0 (0 kJ/mol)

din paranteză indică energiile de stabilizare pentru o valoare $\Delta_0 = 209$ kj/mol.

Aceste efecte de stabilizare în cîmpul liganzilor au fost puse în evidență experimental.

Ținînd seama de energia de stabilizare, se poate înțelege preferința unor ioni pentru golurile tetraedrice sau pentru golurile octaedrice într-o rețea cristalină. Notînd cu $E(t_{2g})$ și $E(e_g)$ energiile orbitalilor t_{2g} și e_g se observă că raportul $E(t_{2g})/E(e_g) = -\frac{2}{3}$. Dacă separarea între cele două nivele într-un cîmp octaedric este Δ_0 atunci pentru o configurație $(t_{2g})^m(e_g)^n$ energia de stabilizare în cîmp cristalin (CFSE) este Δ_0 $(4m-6n)/10$. În cîmp tetraedric cele două nivele energetice sînt inversate și energia de stabilizare în cîmp cristalin, pentru o configurație $(e)^p(t_2)^q$ este Δ_T $(6p-4q)/10$.

Valorile acestei energii de stabilizare pentru o serie de ioni sînt date în tabelul 3.19. Multe proprietăți ale ionilor metalelor de tranziție ilus-

Tabelul 3.19

Energia de stabilizare în unități Δ/10 pentru ioni ai metalelor de tranziție

Ion	Electroni *d*	CFSE	
		NC=6	*NC*=4
Ti^{3+}	1	4	6
Ti^{2+}, V^{3+}	2	8	12
V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}	3	12	8
Cr^{2+}, Mn^{3+}	4	6	4
Mn^{2+}, Fe^{3+}	5	0	0
Fe^{2+}, Co^{3+}	6	4	6
Co^{2+}	7	8	12
Ni^{2+}	8	12	8
Cu^{2+}	9	6	4
Zn^{2+}	10	0	0

trează preferința ionilor complecși pentru coordinația 6, (coloana 3 din tabel,) conform căreia energia de stabilizare în cîmp cristalin este maximă pentru V^{2+} și Ni^{2+}. Astfel căldura de formare a hidraților complecși $[M(H_2O)_6]^{2+}$ prezintă maxime pentru V^{2+} și Ni^{2+} (fig. 3.66). Un aspect similar îl are distanța M—O în oxizi MO care cristalizează în rețea de tip NaCl (fig. 3.67), distanțele M—F în difluoruri cu structura rutilului. Stabilizarea extremă în acest caz, reflectată în tabelul 3.19, se observă în scurtarea distanței MO în cazul VO și NiO. Aceasta este absentă în compușii Ca^{2+} $(3d)^0$, Mn^{2+} $(3d)^5$ și Zn^{2+} $(3d)^{10}$.

Urmează, din tabel, că ionii Cr^{3+} și Ni^{2+} sînt deosebit de stabili în goluri octaedrice, pe cînd Mn^{2+} și Fe^{3+} nu au preferință specială pentru un anumit tip de goluri. În complecșii ionici Co^{2+} preferă coordinația patru și Ni^{2+} coordinația șase. Fiindcă ionii Cr^{3+} și Mn^{3+} ocupă goluri octaedrice, multe ferite au structura spinelilor inverși, ionul Fe^{3+} neavînd

energie de stabilizare în cîmp cristalin. Feritele normale sînt cele de Zn^{2+} și Mn^{2+} care nu au energie de stabilizare în cîmp cristalin. Faptul că Fe_3O_4 este un spinel invers cu simetrie cubică, în timp ce Mn_3O_4 este un spinel normal cu simetrie tetragonală distorsionată, este explicat prin pre-

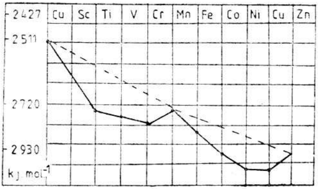


Fig. 3.66. Energia de hidratare a ionilor M^{2+} [kJ·mol^{-1}].

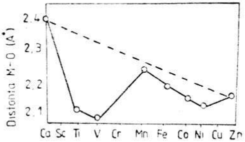


Fig. 3.67. Distanțe în oxizi de tip MO.

ferința mult mai mare a Mn^{3+} decît a Fe^{3+} pentru coordinația octaedrică față de oxigen, așa cum de altfel arată și energiile de stabilizare.

Un grafic asemănător ca cel din figura anterioară poate fi prezentat pentru energia de rețea a halogenurilor de tipul MCl_2.

3.3.6. TEORIA ORBITALILOR MOLECULARI (MOM) APLICATĂ COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Legătura între ionul central și liganzi, adesea, nu se poate reduce la o simplă perturbație, orbitalii ionului central se suprapun cu cei ai liganzilor, legătura posedă un caracter covalent. În acest caz liganzii nu se pot reduce la simple sarcini generatoare ale unui cîmp electric de o anumită simetrie, fiind necesar să se ia în considerare caracteristicile fiecărui ligand.

Combinații complexe octaedrice. De o deosebită importanță pentru un studiu calitativ este tratarea combinațiilor complexe în cadrul metodei orbitalilor moleculari cu ajutorul teoriei grupurilor.

Ionii metalelor tranziționale utilizează pentru a se lega de liganzi orbitali nd, $(n+1)s$ și $(n+1)p$. Caracterul matricilor de transformare sub acțiunea operațiilor de simetrie a acestor orbitali, se observă în tabelul 3.20.

Orbitalii atomului central au fost sistematizați în tabel pentru ca prin simplă comparație cu tabelul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric să putem conchide că orbitalul s se comportă ca reprezentarea ireductibilă a_{1g}, orbitalii p_x, p_y, p_z se comportă ca t_{1u}, orbitalii $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} ca e_g și orbitalii d_{xy}, d_{yz} și d_{zx} ca reprezentarea t_{2g}.

Admițînd că liganzii se leagă prin orbitali ns și np se poate observa sistemul de coordonate al liganzilor în figura 3.68.

Tabelul 3.20

Caracterul matricilor de transformare

O_h	E	C_3	C_2	C_4	C_2'	i...
s	1	1	1	1	1	1
(p_x, p_y, p_z)	3	0	—1	1	—1	—3
$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	2	—1	2	0	0	2
d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}	3	0	—1	—1	1	3

Se observă faptul că orbitalii liganzilor ns și np_z formează legături σ și că orbitalii np_x și np_y formează legături π. Din orbitalii ns și np_z se pot face combinații liniare. Cei șase orbitali σ ai liganzilor se comportă sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului octaedric conform relației

$$\Gamma_{\sigma(lig)} = a_{1g} + t_{1u} + e_g$$

Observînd că atît atomul central cît și liganzii prezintă orbitali cu simetria a_{1g}, t_{1u} și e_g, între aceștia se pot face combinații liniare cu obținerea unor orbitali moleculari pentru legături σ.

Cei doisprezece orbitali ai liganzilor (p_x, p_y, de fiecare ligand) formatori de legături π se comportă sub acțiunea operațiilor de simetrie ca reprezentările ireductibile t_{1g}, t_{2g}, t_{1u} și t_{2u} ale grupului octaedric.

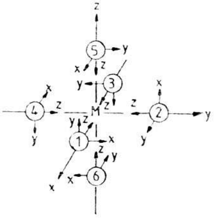


Fig. 3.68. Sistemul de coordonate al unui complex octaedric.

Orbitalii moleculari cu proprietățile lor de simetrie se observă în tabelul 3.21.

Se observă că nu există orbitali ai metalului de simetrie t_{1g} și t_{2u}. Combinațiile liniare ale orbitalilor liganzilor de tip t_{1g} și t_{2u} se găsesc observînd că în tabela de caractere O_h caracterul sub C_2 este —1 pentru t_1 și 1 pentru t_2. Aceasta înseamnează că combinațiile t_{2g} trec în cele corespunzătoare lui t_{1g} prin schimbarea alternativă a unor semne. În mod analog orbitalii t_{2u} se obțin din t_{1u} prin schimbarea alternativă a unor semne. În tabelul 3.21, combinațiile liniare de simetrie t_{1g} și t_{2u} sînt date în paranteză.

Schema nivelelor energetice se poate formula rezolvînd ecuații seculare de tipul:

$$|\mathbf{H}_{ij} - EG_{ij}| = 0$$

Există cîte o ecuație seculară pentru fiecare tip de orbitali. În consecință se vor rezolva ecuații seculare pentru orbitali de tipul a_{1g}, e_g, t_{1g} și t_{1u} în cazul unui complex octaedric O_h. Rezolvînd aceste ecuații seculare se obțin nivelele energetice pentru complecșii octaedrici din figura 3.69.

Tabelul 3.21

Orbitali moleculari pentru un complex octaedric

Reprezentare	Orbitali metalici	Combinații liniare ale orbitalilor liganzi
a_{1g}	s	$\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6$
e_g	$2z^2-x^2-y^2$ x^2-y^2	$2\sigma_5+2\sigma_6-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4$ $\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4$
t_{2g} (t_{1g})	xz yz xy	$y_1+x_5+x_3+y_6$ $(y_1-x_5+x_3-y_6)$ $x_2+y_5+y_4+x_6$ $(x_2-y_5+y_4-x_6)$ $x_1+y_2+x_3+x_4$ $(x_1-y_2+y_3-x_4)$
t_{1u} (t_{2u})	x y z	$\sigma_1-\sigma_3$ $y_2+x_5-x_4-y_6$ $(y_2-x_5-x_4+y_6)$ $\sigma_2-\sigma_4$ $x_1+y_5-y_3-x_6$ $(x_1-y_5+y_3+x_6)$ $\sigma_5-\sigma_6$ $y_1+x_2-x_3-y_4$ $(y_1-x_2-x_3+y_4)$

O schemă a nivelelor energetice se poate obține și calitativ, în această fază observînd următoarele reguli:

1. Numărul orbitalilor moleculari este egal cu suma numărului orbitalilor atomici ai atomului central și liganzilor.

2. Se combină între ei numai orbitalii atomici de aceeași simetrie.

Pentru astfel de complecși există $36+n$ electroni de plasat în orbitali moleculari (șase de la fiecare ligand și n de la atomul central). Pentru a exemplifica, se scrie configurația electronică a unui complex octaedric:

$$[TiF_6]^{3-}: [a_{1g}(\sigma^b)]^2[e_g(\sigma^b)]^4$$
$$[t_{1u}(\sigma^b)]^6[t_{2g}(\pi^b)]^6[t_{1u}(\pi^b)]^6$$
$$[t_{2u}(\pi)]^6[t_{1g}(\pi)]^6[t_{2g}(\pi^*)]^1$$

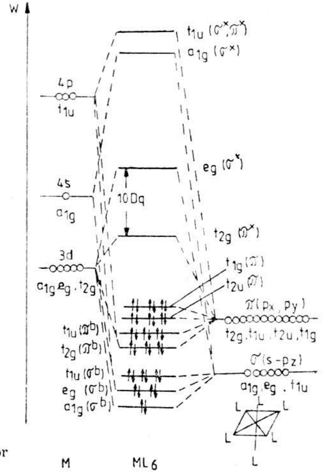


Fig. 3.69. Nivele energetice ale orbitalilor moleculari într-un complex octaedric.

În acest caz ionul Ti^{3+} contribuie cu un electron *3d* care ocupă orbitalul molecular $t_{2g}(\pi^*)$. Cea mai joasă stare excitată a ionului $[TiF_6]^{3-}$ cere promovarea unui electron din orbitalul molecular $t_{2g}(\pi^*)$ în orbitalul $e_g(\sigma^*)$. Distanța dintre aceste nivele se notează cu Δ sau 10 Dq. În cazul $(TiF_6)^{3-}$ se obține o bandă de absorbție slabă între 5 000—7 000 Å, datorită interdicției de paritate. Din această bandă se calculează $\Delta \simeq 17\,000\ cm^{-1}$. Alte stări excitate se obțin prin promovarea unui electron din orbitalii moleculari de legătură sau de nelegătură în orbitali moleculari $t_{2g}(\pi^*)$ sau $e_g(\sigma^*)$. Se observă din figură că orbitalii $t_{1g}(\pi)$ și $t_{2u}(\pi)$ nu se combină cu alți orbitali ai metalului, deoarece aceștia nu prezintă orbitali de această simetrie. Pentru acest motiv cei doi orbitali se numesc de *nelegătură*.

Din diagrama de mai sus se vede că legătura chimică este determinată de orbitalii moleculari e_g și t_{2g} la care contribuie puțin și a_{1g} și t_{1u}. În funcție de popularea orbitalilor moleculari de antilegătură t^*_{2g} și e^*_g, legăturile metal-ligand variază de la normale la slabe. Trebuie menționat că diferența de energie între orbitalii t^*_{2g} și e^*_g este de importanță crucială în determinarea culorii și a magnetismului combinației complexe, deoarece aceasta determină care este setul de orbitali moleculari ocupați cu energia cea mai mare (HOMO). Cînd Δ este mare, compusul este incolor deoarece absoarbe în ultraviolet.

Există liganzi care conțin numai orbitali π ocupați (halogeni, apă etc). Aceștia se numesc *liganzi donori* π, deoarece electronii lor π sînt delo-

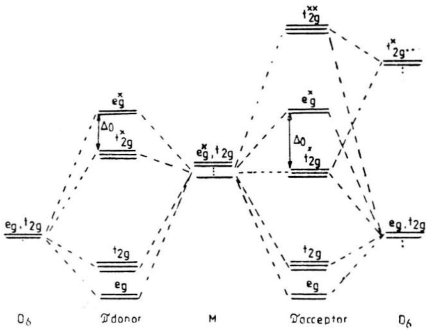


Fig. 3.70. Liganzi π donori și π acceptori.

calizați pe metal. Există liganzi care au orbitali π^* liberi și care pot primi dublete de electroni de la metal (back-donation), în virtutea amestecului orbitalilor metalului t^*_{2g} și π^* ai liganzilor. Aceștia sînt *liganzi π acceptori*.

Interacția cu liganzii π acceptori tinde să întărească legătura metal-ligand, prin suprapunerea unui caracter π de legătură peste cel normal π de antilegătură al orbitalului molecular t^*_{2g}. În același timp, valoarea lui Δ_0 (indicele 0=octaedric crește și compusul devine incolor. Aceste concluzii se observă din figura 3.70.

Spectre cu transfer de sarcină. Deoarece orbitalii moleculari de legătură și nelegătură sînt de obicei localizați pe liganzi și orbitalii $t_{2g}(\pi^*)$ și $e_g(\sigma^*)$ sînt de obicei localizați pe metal, tipul de tranziție indicat mai sus este cunoscut sub numele de *transfer de sarcină de la ligand la metal.* O astfel de bandă, în cazul $(TiF_6)^{3-}$, apare la peste 50 000 cm^{-1}.

Există o serie de combinații complexe la care stările excitate cele mai joase apar în urma unui transfer al unui electron de pe un orbital al metalului pe un orbital plasat pe liganzi. În acest caz este vorba de un transfer de sarcină M $\rightarrow$ L. Astfel de benzi apar în complecșii cu NO, CO, CN^- care posedă orbitali stabili π^*.

Combinații complexe tetraedrice. Multe combinații complexe posedă structura tetraedrică. Dintre acestea menționăm MnO_4^- , $Ni(CO)_4$ etc. În vederea formării legăturilor σ și π ale unei combinații complexe tetraedrice se iau în considerare orbitalii *3d, 4s* și *4p* ai ionului central și orbitalii *s* și *p* ai liganzilor. Ținînd seama de amplasarea unui ion complex tetraedric în sistemul de coordonate (fig. 3.71), se poate observa că

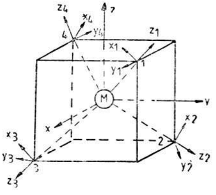


Fig. 3.71. Sistemul de coordonate al unui complex tetraedric.

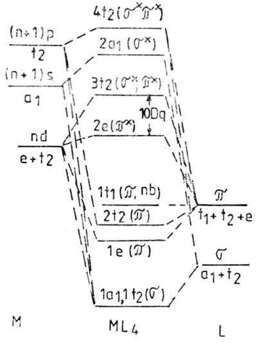


Fig. 3.72. Diagrama energiei orbitale a unui complex tetraedric.

participă la formarea legăturilor σ orbitalii atomici: s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz} și d_{yz}, iar la formarea legăturilor π participă orbitalii atomici p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2}. Aplicarea teoriei grupurilor arată că orbitalii care formează legături σ se transformă sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului T_d ca și reprezentările ireductibile a_1 și t_2, pe cînd orbi-

talii care formează legături π se transformă ca reprezentările t_2, e și t_1 (tabelul 3.22).

Se poate întocmi o diagramă calitativă a nivelelor energiei orbitale (fig. 3.72), ținînd seama numai de aceste considerații de simetrie. Ordinea relativă a energiei orbitale este în acest caz mai puțin sigură decît în cazul unui complex octaedric. Nivelul $1t_1$ este de nelegătură (nonbonding$=nb$).

Tabelul 3.22

Proprietățile de simetrie ale unor orbitali în cîmp tetraedric

Orbitali		T_d
Atom central	Liganzi	
s		a_1
p		t_2
d		$e+t_2$
f		$a_2+t_1+t_2$
	σ	a_1+t_2
	π	$e+t_2+t_1$

În figura 3.72 au fost notați cu *1, 2, 3, 4* ... orbitalii de simetrii diferite, începînd de la cel mai stabil.

Abordarea problemei schițării unei diagrame energetice orbitale se poate face și pe o cale simplistă. Pentru exemplificare să ne propunem realizarea unei diagrame energetice orbitale pentru un ion complex tetraedric, ținînd seama în primă aproximație numai de legăturile σ. Orbitalii $(n+1)s$ și $(n+1)p$ ai atomului central se combină cu unul respectiv trei orbitali ai liganzilor, spre a se forma 8 orbitali moleculari ai căror nivele de energie sînt date în figura 3.73. Situația diferă în cazul orbita-

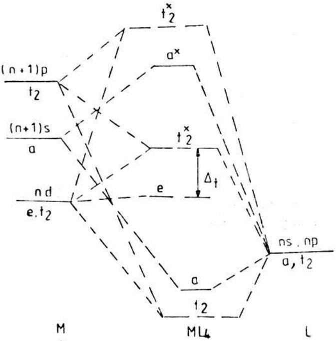


Fig. 3.73. Diagrama energiei orbitale pentru un complex tetraedric (numai legături σ).

lilor d. Pot participa la formarea legăturilor numai orbitalii metalului d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, a căror densitate electronică este orientată spre liganzi, care se vor combina cu trei orbitali p ai liganzilor, spre a se forma trei orbitali moleculari. Orbitalii atomului central d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$ sînt orientați pe di-

recția axelor și nu interacționează cu orbitalii liganzilor, formînd un nivel energetic orbital de nelegătură.

Orbitalul liganzilor de simetrie *a* este puțin de legătură, datorită slabei interacții cu orbitalul atomic *s* al metalului. În al doilea rînd orbitalii moleculari t_2 și t_2^{*} suferă o contribuție din partea orbitalilor atomici *p* ai metalului.

Faptul că orbitalii atomici *p* ai metalului au o energie mai mare decît cei *d*, duce la ideea că incluzînd orbitalii atomici *p* în discuție va rezulta o stabilizare a lui t_2 și una mai importantă a lui t_2^{*}. Pentru acei liganzi cu toți cei patru orbitali $p\sigma$ ocupați cu dublete se prevede un efect puternic de stabilizare a complexului compensat de orice ocupare cu electroni a orbitalului molecular t_2^{*}. Este important de notat că diferența $t_2^{*} - e = \Delta_t$ este considerabil mai mică decît în cazul octaedric. Aceasta decurge din faptul că suprapunerea între orbitalii atomici (d_{xz}, d_{xy}, d_{yz}) și orbitalii t_2 ai liganzilor nu poate fi atît de bună ca în cazul suprapunerii orbitalilor ligandului cu orbitali e_g ai metalului în cazul unei combinații octaedrice.

Reprezentînd cu *P* energia de împerechere a electronilor se poate spune că $n(P-\Delta)$ este schimbul în energie cînd trecem de la spin maxim la spin minim. Dacă $P>\Delta$ schimbul de energie este pozitiv și sînt favorizate configurațiile cu spin maxim, cînd $P<\Delta$ schimbul în energie este negativ și sînt favorizate configurații cu spin minim.

Se poate observa că unele combinații complexe posedă legături puternice și valoare mare pentru Δ, în timp ce pentru altele Δ este mic. Termenul de *mare* și *mic* se folosește în corelație cu energia de împerechere *P*.

Combinațiile complexe cu sarcina ionului central mare au valori mari pentru Δ și proprietăți ale liganzilor σ donoare puternice, pe cînd donorii slabi π (sau acceptori π puternici) formează combinații complexe cu Δ mare.

Seria spectrochimică. Dacă liganzii combinațiilor complexe octaedrice sînt aranjați în ordinea crescîndă a lui Δ_0, pentru fiecare ion metalic se observă că ordinea este îndeplinită de ionul metalic: $I^- < Br^- <$

$<Cl^- < {}^{*}SCN^- < F^- \sim$ ureea $< OH^- <$ acetat $<$ oxalat $< H_2O < {}^{*}NCS^- <$ glicină $<$ piridină $\sim NH_3 <$ en $< S\overset{*}{O}_3^{2-} <$ dipiridină $\sim$ *o*-fen $< {}^{*}NO_2^- < CN^-$

(*-atomul donor).

În ceea ce privește natura ionului central, pe măsură ce crește Δ_0 crește sarcina metalului central. Seria de mai sus se numește *seria spectrochimică.*

3.4. LEGĂTURA IONICĂ

Legătura ionică sau electrovalentă a fost dezvoltată de J. J. Berzelius [33]. W. Kossel [26] a reluat teoria dualistă punînd-o în acord cu concepțiile asupra structurii atomului. El a scos în evidență

faptul că în procesul de pierdere și cîștig de electroni se tinde ca ionii să aibă o structură electronică de tip gaz inert, adică o structură externă de opt sau optsprezece electroni, care este foarte stabilă. Teoria sa se numește *teoria octetului.*

Ionii formați se atrag, datorită *legii lui Coulomb,* pînă la o anumită distanță, la care suprapunerea (respingerea) straturilor electronice contrabalansează forța de atracție.

Acest proces a fost extins de Kossel la toți atomii. În perioadele scurte primele elemente pierd electroni, transformîndu-se în ioni pozitivi, cîștigînd configurația gazului inert care le precede, iar ultimele cîștigă electroni transformîndu-se în ioni negativi, cîștigînd configurația gazului inert care le urmează în sistem.

3.4.1. ENERGIA DE REȚEA

Compușii tipic ionici formează în stare solidă rețele tridimensionale. Admițînd interacțiuni coulombiene de atracție și de repulsie între un ion central și succesiunile de ioni pozitivi și negativi s-a putut calcula energia de rețea a unei molecule-gram din compusul respectiv, provenind de la ionii gazoși plasați la infinit și apoi obligați să se organizeze într-o rețea tridimensională, ionică, solidă.

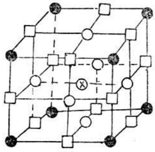


Fig. 3.74. Rețeaua NaCl.

Pentru clorura de sodiu cu rețea ionică tridimensională (fig. 3.74), asupra ionului Na (⊗) din centrul celulei acționează prima vecinătate de ioni negativi de clor (O) situați la distanța *r*, apoi a doua vecinătate de 12 ioni de sodiu (□), situați la distanța $\sqrt{2}\,r$, apoi a treia vecinătate de opt ioni clor (●) situați la distanța $\sqrt{3}\,r$, apoi șase ioni sodiu la distanța $2\,r$ dintr-o rețea vecină etc. Suma acestor energii de interacțiune este:

$$-A\frac{e^2}{r}=-\frac{6e^2}{r}+\frac{12e^2}{\sqrt{2}\,r}-\frac{8e^2}{\sqrt{3}\,r}+\frac{6e^2}{2r}-\frac{24e^2}{\sqrt{5}\,r}+\dots$$

unde *r* este cea mai scurtă distanță anion-cation. Energia de rețea *U* este chiar această sumă scrisă pentru un mol:

$$U=-NA\frac{e^2}{r}$$

unde *N* este numărul lui *Avogadro* și *A* — coeficientul lui *Madelung* caracteristic pentru fiecare tip de rețea (pentru NaCl, $A=1{,}74756$).

M. Born [35] a introdus, în afară de atracțiile și repulsiile coulombiene, și o repulsie a norilor electronici dată de un termen de tipul B/r^n, unde *n* este un număr care se măsoară din compresibilități și arată că acest termen scade repede cu distanța. Constanta *B* se poate elimina punînd condiția ca energia să fie minimă la echilibru, cînd $r=r_0$. Admi-

țînd ioni de sarcini z_1 și z_2 într-un mediu de permitivitate ε, se poate scrie energia de rețea:

$$U=-\frac{NAz_1z_2e^2}{4\pi\varepsilon r}+\frac{BN}{4\pi\varepsilon r^n}$$

Minimumul acestei expresii este:

$$\frac{\partial U}{\partial r}=\frac{NAz_1z_2e^2}{4\pi\varepsilon r_0^2}-\frac{n\,NB}{4\pi\varepsilon r_0^{n+1}}=0 \qquad B=\frac{A\ z_1z_2e^2r_0^{n-1}}{n}$$

Cu această valoare a coeficientului B se poate scrie energia de rețea:

$$U=\frac{NAz_1z_2e^2}{4\pi\varepsilon r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right)$$

Aceasta este relația lui *M. Born-A. Landé* [34—35] pentru energia de rețea. A. F. Kapustinskii [36] a dat o relație empirică pentru calculul energiei de rețea:

$$U=1{,}202\cdot10^{-7}\frac{\nu z_1z_2}{r_1+r_2}\left(1-\frac{3{,}45\cdot10^{-11}}{r_1+r_2}\right)\ [\text{kcal/mol}]$$

unde ν este numărul ionilor din formula combinației chimice, r_1 și r_2 sînt razele octaedrice ale ionilor. Relația se poate aplica în cazul ionilor care nu sînt sferici, cînd constanta lui *Madelung* nu se poate calcula și cînd se pot calcula razele aparente din date termochimice.

Energia de rețea se poate determina din ciclul *F. Haber—M. Born* [35]. Acest ciclu se bazează pe legea lui *G. H. Hess* din termochimie. După această lege, căldura de formare a unui compus este independentă

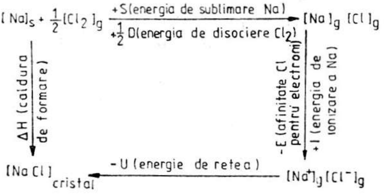


Fig. 3.75. Ciclul *Haber—Born* pentru NaCl.

de drumul ales pentru realizarea reacției. Pe această bază se poate scrie ciclul Haber—Born pentru clorura de sodiu, spre exemplificare (fig. 3.75). Se observă din ciclul respectiv relația:

$$\Delta H=S+\frac{1}{2}D+I-E-U$$

Din această relație se poate calcula una dintre mărimi cînd se cunosc celelalte. Datele experimentale (*Haber—Born*) coincid cu cele teoretice (*Born—Landé*) pentru compuși tipic ionici. Pentru săruri cu cationi de tip „18-electroni" adesea sînt discrepanțe considerabile. Astfel, diferențele între U_{exp} și U_{calc} (date în paranteze) sînt pentru compușii RbI (17 kJ·mol⁻¹), CdI_2 (360 kJ·mol⁻¹), PbO_2 (890 kJ·mol⁻¹). Aceasta arată o deviație gradată de la caracterul pur ionic găsit în unii compuși.

Există obiceiul ca deviații de acest tip să se atribuie „polarizării" anionului voluminos de către cationul mai puțin voluminos.

3.4.2. CORELAȚIA LEGĂTURĂ IONICĂ — PROPRIETĂȚI

Stări de oxidare ale cationilor. Să considerăm reacția de descompunere:

$$MX_n = MX_{n-1} + \frac{1}{2} X_2$$

unde X este un halogen. Folosind ciclul *Haber—Born* se poate calcula variația energiei interne pentru această reacție:

$$\Delta E = (U_{n-1} - U_n) - I_n - (^1/_2 D_{X_2} - E_X)$$

Energia de ionizare I_n favorizează reacția. Folosind o ecuație *Kapustinskii* [36] pentru cazul cînd X este un halogen, diferența energiilor de rețea devine:

$$U_{n-1} - U_n = 256\, n \left[\frac{n+1}{r_n + r_A} - \frac{n-1}{r_{n-1} + r_A}\right]$$

unde r_n și r_{n-1} sînt razele cationilor M^{n+} și $M^{(n-1)+}$. Deoarece r_n este de obicei puțin mai mic decît r_{n-1} este sigur că diferența este pozitivă. Altfel spus energiile de rețea ale MX_n și MX_{n-1} favorizează stările de oxidare superioară. Cu cît anionul r_A este mai mic cu atît este mai mare starea de oxidare a cationului. Aceasta este o explicație a stabilizării stărilor de valență superioară de către ionii F^-. Se știe că, de exemplu, ionii Ag^{2+}, Co^{3+}, Mn^{4+}, ceriul, terbiul și praseodimul tetravalente formează numai fluoruri stabile. De asemenea, se știe că se cunosc alte halogenuri ale Cu^{2+} și Fe^{3+} pe cînd iodurile sînt instabile la temperatura obișnuită și trec în CuI și FeI_2. Reacțiile de disproporționare pot fi, de asemenea, explicate ținînd seama de energia de rețea.

Agenți fluorescenți ionici. Pentru o reacție de fluorurare de tipul:

$$RCl + MF = RF + MCl$$

unde RCl și RF sînt legături polare covalente, se observă că diferența energiilor de rețea scade cu creșterea volumului cationilor:

$$U_{MCl} - U_{MF} = 5r\left(\frac{1}{r_{M^+} + r_{F^-}} - \frac{1}{r_{M^+} + r_{Cl^-}}\right) > 0$$

Din cauză că diferența energiilor de rețea se opune reacției, schimbul halogenului este favorizat cu fluoruri ale cationilor cu volum mare. În consecință, fluorura de cesiu este un agent fluorurant mai puternic decît celelalte fluoruri ale metalelor alcaline. Efectul creșterii sarcinii cationului fără schimb în raza cationului nu favorizează reacția de schimb a halogenului. Se știe din practică faptul că LiF este un agent mai bun de fluorurare decît MgF_2, datorită stabilității mai mari a covalenței formată ca urmare a creșterii volumului și polarizabilității. Astfel AgF este un agent mai bun de fluorurare a clorurilor decît NaF (deși cationii au volum apropiat), HgF_2 este un agent mai bun decît SrF_2. De fapt HgF_2 rivalizează cu AgF ca flurorurant, datorită și sarcinei mai mari a cationului Hg^{2+}.

Precipitarea substanțelor. Solubilitatea substanțelor este puternic influențată de volumul ionilor. În conexiune cu această problemă, K. F a j a n s [37] a arătat importanța energiilor de solvatare a cationului și anionului. Se poate spune că solubilitatea sărurilor depinde direct de energia de rețea determinată de volumul ionilor și împachetarea acestora. Astfel, pe cînd în soluție s-au găsit ionii $CuCl_3^-$ și $CuCl_4^{2-}$, ionul $CuCl_5^{3-}$ există numai în urme, datorită echilibrului:

$$CuCl_3^- + 2Cl_2 \rightleftarrows Cl^- + CuCl_4^{2-} \rightleftarrows CuCl_5^{3-}$$

care poate fi deplasat spre dreapta, precipitîndu-l ca $[Co(NH_3)_6][CuCl_5]$. Ionii mari nemetalici pot fi izolați cu contraioni mari: R_4N^+, R_4P^+, PF_6^- BF_4^-, SiF_6^{2-}. Pentru importanța procesului de solvatare să dăm un exemplu. Solubilitatea halogenurilor de argint scade în ordinea AgCl, AgBr și AgI. Energiile de rețea (216, 212 și 212 kcal respectiv), nu explică această comportare. Variația energiilor de solvatare a anionului scade în aceeași ordine ca solubilitățile.

3.5. LEGĂTURA PRIN FORȚE VAN DER WAALS

Forțele de atracție și de respingere se exercită între molecule (intermoleculare). Acestea sînt mult mai slabe decît cele care formează legături covalente. Energia acestor legături este de ordinul unei kcal/mol. Ele determină căldura de evaporare, tensiunea superficială etc. Aceste forțe intermoleculare slabe provoacă la gazele inerte, halogeni și alte substanțe, condensarea în lichid și înghețarea în solid la temperaturi suficient de joase.

La distanțe de 3—6 Å, în funcție de dimensiunile învelișului electronic, apar forțe intermoleculare sau interatomice de atracție care scad cu distanța după legea $f = \frac{C}{r^7}$ unde C este o constantă. Există următoarele tipuri de forțe *van der Waals:*

1) atracția și orientarea moleculelor cu moment de dipol permanent (*efect W. H. Keesom* [38]);

2) atracția moleculelor polarizate de cîmpul electric al unor molecule cu moment de dipol permanent. Efectul de polarizare, adică de creare de dipoli induși, se numește *efect inductiv* sau *efect P. Debye* [39];

3) atracția prin forțe de dispersie (*efect F. London* [40]).

Forțele de repulsie intermoleculare rezultă din suprapunerea straturilor electronice și echilibrează forțele de atracție intermoleculare.

3.5.1. ATRACȚIA DIPOL—DIPOL (KEESOM)

Atracția între două molecule cu simetrie sferică posedînd fiecare un moment de dipol $p=ed$, cu sarcini $-e$ și $+e$ la distanța d (fig. 3.76), se poate evalua calculînd energia potențială eliberată prin apropierea lor:

$$E_p=\frac{2e^2}{a}-\frac{e^2}{a-d}-\frac{e^2}{a+d}=2e^2\left(\frac{1}{a}-\frac{a}{(a^2-d^2)}\right)=-\frac{2e^2d^2}{a(a^2-d^2)}=-\frac{2\mu^2}{a(a^2-d^2)}\simeq\frac{2\mu^2}{a^3}$$

Dacă dipolii au o formă alungită și se aranjează într-un mod astatic, energia potențială aproximativă este $-\mu^2/a^3$. Energia potențială necesară disocierii dipolilor este egală și de semn contrar cu valorile calculate mai sus. Se poate conchide că din interacțiunea a doi dipoli permanenți rezultă un termen $\Delta E=\mu^2/a^3$ multiplicat cu o funcție de orientare f egală cu ± 2 pentru o formă sferică a dipolilor și cu $\pm$ 1 cînd are loc un aranjament astatic.

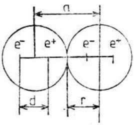


Fig. 3.76. Crearea unor dipol indus.

Orientarea dipolilor este în permanență deranjată de agitația termică. Există însă o orientare, cea mai favorabilă din punct de vedere energetic, deoarece avem de-a face cu o atracție. Această orientare satisface statistica lui *L. Boltzmann*, din care decurge că funcția de orientare este:

$$f=e^{-\Delta E/kT}$$

Acest factor reprezintă probabilitatea relativă ca un sistem cu energia ΔE să fie în echilibru cu mediul ambiant la temperatura T. Dezvoltînd acest factor după formula

$$e^{-x}=1-\frac{x}{1!}+\frac{x^2}{2!}-\frac{x^3}{3!}+\ldots$$

se obține

$$e^{-\Delta E/kT}=1-\frac{\Delta E}{kT}+\frac{1}{2!}\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^2-\ldots$$

Admițînd faptul că $\Delta E\ll kT$, se obține

$$f=1-\frac{\Delta E}{kT}$$

Al doilea termen reprezintă abaterea în raport cu distribuția uniformă de la cazurile atractive și repulsive din care rezultă o atracție in-

dicată și de semnul minus. Rezultă că *energia Keesom* sau energia potențială de orientare a dipolilor este proporțională cu:

$$-\frac{\mu^2}{a_3}\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad \text{adică} \quad E_{p,0}=-\frac{2}{3}\cdot\frac{\mu^4}{a^6kT}$$

Factorul 2/3 apare atunci cînd se ține seama de toate direcțiile de orientare.

3.5.2. EFECTUL INDUCTIV (DEBYE)

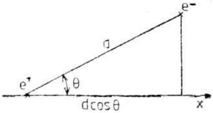


Fig. 3.77. Atracția a doi dipoli sferici.

Atracția între un dipol permanent și momentele induse de acest dipol în moleculele vecine a fost studiată de P. Debye [39]. Formarea unui dipol indus reprezintă un proces de separare a sarcinilor. Energia potențială a două sarcini contrare într-un cîmp electric (fig. 3.77) este:

$$E_p=e_0\varphi_2-e_0\varphi_1$$

unde φ_2 și φ_1 sînt valorile potențialelor în punctele respective ale sarcinilor. În locul acestei expresii se poate scrie:

$$E_p=\frac{e_0 d\cos\theta(\varphi_1-\varphi_2)}{d\cos\theta}=e_0\, d\cos\,\theta\,\frac{\partial\varphi}{\partial x}=\mu\cos\,\theta E=-\bar{\mu}E$$

Dacă se mărește valoarea cîmpului cu dE, se obține pentru energia potențială:

$$\mathrm{d}E_p=-\bar{\mu}\mathrm{d}E=-\alpha E\,\mathrm{d}E$$

În această relație s-a ținut seama de $\bar{\mu}=\alpha E$, unde α este polarizabilitatea. Energia necesară creării dipolului este

$$\int \mathrm{d}E_p=E_p=-\alpha\int_0^E E\,\mathrm{d}E=-\frac{\alpha}{2}E^2$$

La distanța r, dipolul creează un cîmp $E=\mu/r^3$. În consecință, energia potențială cu un factor numeric este:

$$E_p=-\frac{2\alpha\mu^2}{r^6}$$

Expresia aceasta a fost calculată de P. Debye (1920—24) pentru atracția între un dipol permanent și momentele induse de acest dipol în moleculele vecine (efectul de inducție). Fiind invers proporțională cu puterea a șasea a distanțelor, este o interacțiune de tip *van der Waals*.

Calculînd căldura de vaporizare a apei, care trebuie să fie o măsură a unor forțe dipol-dipol și dipol indus, se găsește o bună concordanță cu datele experimentale.

3.5.3. FORȚELE DE DISPERSIE LONDON

Atomii gazelor inerte nu posedă moment de dipol și nici chiar de cuadrupol, din cauza simetriei lor mari. Totuși gazele inerte se condensează. Starea lichidă nu se poate imagina fără forțe de atracție.

Admițînd că un număr de orbite electronice se deplasează rapid față de nucleul atomului, acesta devine un dipol temporar care variază foarte rapid. Într-o anumită fază, între acești oscilatori apare o atracție.

Se poate arăta că energia potențială de interacțiune a doi dipoli cu sarcina e, lungimea x_1 și x_2 și distanța r între două din sarcinile de același fel este:

$$E_p=-\frac{2e^2x_1x_2}{r^3}$$

Admițînd că în dipoli apar oscilații armonice simple, cu frecvența:

$$\nu_0=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$$

unde f este constanta forței cvasielastice și m masa lor, se pot scrie ecuațiile de mișcare ale oscilatorilor în cazul interacțiunii lor:

$$\ddot{x}_1+\omega_0^2x_1-\frac{K}{m}x_2=0$$

și

$$\ddot{x}_2+\omega_0^2x_2-\frac{K}{m}x_1=0$$

unde $m\omega_0^2x_1=4\pi^2m\ \nu_0^2x_1=fx_1$ și $K=2e^2/r^3$. Se observă că termenul doi din cele două ecuații reprezintă forțe cvazielastice și ultimul termen forțe datorate interacțiunii oscilatorilor. Substituind în aceste ecuații soluții de tipul:

$$x_1=A\exp(i\omega t)\quad \text{și}\quad x_2=B\exp(i\omega t)$$

se obține un determinant secular care rezolvat furnizează relația

$$\omega_\pm=\sqrt{\omega_0^2\mp\frac{K}{m}}$$

Ținînd seama că în mecanica cuantică energia celor doi oscilatori este:

$$E_{n_+}=h\nu_+\left(n_++\frac{1}{2}\right)\quad \text{și}\quad E_{n_-}=h\nu_-\left(n_-+\frac{1}{2}\right)$$

se poate scrie energia lor totală ținînd seama de relația de mai sus și trecînd de la pulsații la frecvente $\omega=2\pi\nu$. Admițînd că oscilatorii se găsesc în stare fundamentală (posedă numai energie de zero) $n_+=n_-=0$, se obține:

$$E=h\nu_0\left(1-\frac{e^4}{2r^6f^2}\right)=h\nu_0-\frac{C}{r^6}$$

unde C este o constantă. Semnul minus indică faptul că legătura este o atracție. Întrucît această energie este invers proporțională cu puterea a șasea a distanței, este vorba de interacții de tip *van der Waals*.

Ca măsură a acestor interacțiuni interatomice sau intermoleculare se consideră căldura de sublimare. Căldurile de sublimare calculate coincid cu cele determinate experimental.

Combinațiile moleculare nestoechiometrice formate prin incluziunea moleculelor unei substanțe în golurile rețelei cristaline ale altei substanțe sau în golurile proprii ale altei molecule de dimensiuni mai mari se numesc *combinații interstițiale*, de incluziune sau de inserție.

Cînd cavitățile în care se plasează moleculele străine au forma unor canale, combinația se numește *aduct*. Cînd cavitățile au forma unor celule închise, combinația moleculară se numește *clatrat*. Hidrații gazelor cu formula $M \cdot 5{,}75\ H_2O$ ($M=CO_2$, SO_2, N_2O, NH_3, PH_3, H_2S, CH_4, Ar, Kr, Xe) sînt clatrați. Moleculele de apă sînt legate prin legături de hidrogen, iar moleculele străine intrate în rețea, prin forțe *van der Waals*. Stabilitatea acestor hidrați crește cu polarizabilitatea, ceea ce indică forțe *London* sau *Debye*. Numărul de coordinație mare infirmă, însă, forțele *Debye* și confirmă pe cele *London*.

Între forțele *van der Waals* și proprietățile compușilor în care apar, există o puternică interdependență. Volatilitatea, solubilitatea, miscibilitatea, plasticitatea, tensiunea superficială, clivajul și alte proprietăți ale unor compuși pot fi înțelese prin intervenția forțelor *van der Waals*. Aceste forțe sînt responsabile de agregarea unor substanțe, adică de conversia din stare gazoasă în stare lichidă și mai departe în stare solidă, de fenomenele de adsorbție și deci sînt de mare importanță în fenomenele de cataliză etc.

Energia mică a forțelor *van der Waals* poate fi ilustrată prin compararea căldurii de disociere a moleculei de clor Cl_2 care este de 57 kcal/ /mol, în raport cu căldura de sublimare care este 4—5 kcal/mol.

Punctele de fierbere ale unor tri și tetrahalogenuri (fig. 3.78) cresc de la fluoruri la ioduri. Aceasta rezultă din creșterea forței de atracție *London*, consecință a creșterii termenului α/d^3; de la fluor la iod. Punctul de fierbere al AlF_3, foarte înalt în raport cu al clorurii, bromurii și iodurii, arată că AlF_3 posedă o rețea cristalină ionică, pe cînd celelalte halogenuri formează molecule Al_2X_6, cel puțin în stare lichidă sau gazoasă.

Clivajul unor cristale moleculare este determinat de interacțiuni *van der Waals*.

Distanța dintre atomii de carbon din interiorul stratului de grafit este 1,42 Å pe cînd distanța dintre straturi este 3,35 Å, ceea ce reprezintă domeniul forțelor *van der Waals*. Aceste forțe se rup ușor, ceea ce face ca grafitul să fie bun lubrifiant. Următoarele substanțe cristalizează în straturi, cu forțe *van der Waals* între aceste straturi: $CdCl_2$, CdI_2, MS_2, WS_2, $CrCl_3$, BiI_3, HgI_2, $HgBr_2$.

În structura MoS_2 (fig. 3.79) atomii de molibden ocupă centrul unei prisme trigonale formată din grupele S_2 ca laturi.

Între straturile respective se exercită forțe *van der Waals*.

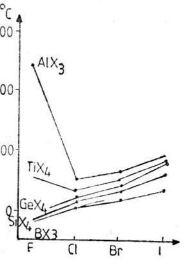


Fig. 3.78. Puncte de fierbere ale unor tri- și tetrahalogenuri.

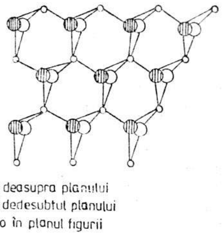


Fig. 3.79. Structura MoS_2.

Studiul cu raze X al cristalelor de iod I_2 arată că acestea formează o rețea cubică cu fețe centrate cu molecula de iod în punctele rețelei. Distanța dintre atomii din moleculă este 2,70 Å pe cînd distanța dintre molecule este 3,54 Å. Forțele care determină formarea cristalului sînt de tip *van der Waals,* ceea ce este demonstrat de căldurile de topire și evaporare mici.

Gazele rare cristalizează în rețele cubice cu fețe centrate (heliul hexagonal compact). Distanțele dintre atomi ($a_{Ne}=4,52$ Å, $a_{Ar}=5,42$ Å, $a_{Kr}=$ $=5,59$ Å, $a_{Xe}=6,18$ Å) reflectă *forțe van der Waals* nedirecționale, care permit o împachetare cît mai compactă, deoarece numărul de coordinație este în acest caz doisprezece.

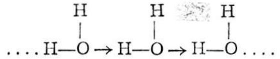
3.6. LEGATURA DE HIDROGEN

Legătura de hidrogen a fost folosită încă din 1912 pentru a explica proprietățile unor compuși. Asociațiile prin atomi de hidrogen, deși slabe, joacă un rol important în definirea unor proprietăți ale compușilor în care există.

Legătura de hidrogen a fost considerată la început ca o a doua legătură covalentă a hidrogenului. Pentru ionul $[HF_2]^-$ aceasta se poate reprezenta astfel:

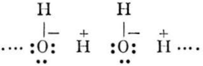
$$\left[\,:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}:H:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}:\,\right]^-$$

N. V. S i d g w i c k [41] a reprezentat legătura de hidrogen din apă ca o legătură coordinativă:



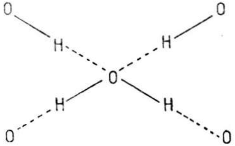
Această imagine a fost criticată în sensul că folosirea unui orbital exterior din stratul L de către hidrogen, pentru formarea unei noi legături, este puțin probabilă, deoarece protonul cu o sarcină pozitivă ar trebui să rețină în sfera sa patru electroni.

Admițînd, însă, că prima legătură a hidrogenului are un pronunțat caracter ionic, atunci protonul poate fi considerat ca lipsit de electroni, cu nivelul său 1s liber, apt pentru a forma o legătură covalentă cu un dublet neparticipant al altei molecule



Deci natura legăturii de hidrogen este ușor înțeleasă, admițînd un model electrostatic. Un argument pentru acest model constă în faptul că numai cei mai electronegativi atomi sînt capabili să formeze legături de hidrogen: fluor, oxigen, azot, clor.

C. A. C o u l s o n [42] a susținut că lungimea legăturilor între hidrogen și oxigenul căruia aparține este mai scurtă decît între același hidrogen și oxigenul celei de a doua molecule:



Frecvența de vibrație a legăturii de valență O—H a acidului formic monomer este de 3 682 cm^{-1}, pe cînd în dimer este 3 400 cm^{-1}. Lungimea legăturii în dimer este mai mare decît în monomer. Aceste date arată că legătura de hidrogen nu este simetrică.

Altfel spus, moleculele implicate în legăturile de hidrogen își păstrează identitatea lor, fiind puțin influențate de asociere.

L. P a u l i n g [28] admițînd că atomul de oxigen este înconjurat tetraedric de doi atomi de hidrogen la distanțe mai mici și alți doi la distanță mai mare a calculat entropia reziduală a gheții în ipoteza că una din multele configurații posibile este înghețată la temperaturi joase. Se știe că numărul de configurații posibile pentru un cristal conținînd N molecule de apă este aproximativ $(3/2)^N$. Acestui grad de libertat i se asociază entropia $R\lg(3/2)=0{,}81$ cal/mol·grad. Valoarea experimentală este 0,82.

Această concordanță permite să se considere legătura de hidrogen ca o legătură între molecule aproape normale.

Studiile lui K e t e l a a r [43] asupra ionului $[HF_2]^-$ și a altor substanțe au arătat că legătura de hidrogen este liniară, ceea ce scoate în evidență caracterul ei direcțional.

Toate cele de mai sus sînt argumente pentru caracterul covalent al legăturii de hidrogen.

Pentru formarea legăturii de hidrogen trebuie îndeplinite următoarele criterii:

1. Un atom electronegativ care asigură legăturii X—H un caracter ionic și permite orbitalului $1s$ al hidrogenului să fie ocupat de dubletul neparticipant al celui de-al doilea atom X.

2. Existența unui dublet neparticipant la atomul X într-un orbital nesimetric, de exemplu sp^3.

3. Liniaritatea legăturii X—H și a dubletului pentru ca atracția să fie maximă, fie prin rezonanță, fie prin interacțiune electrostatică, fie prin suprapunere.

3.6.1. CLASIFICAREA LEGĂTURILOR DE HIDROGEN

Legăturile de hidrogen se clasifică după diverse criterii:

1. *Legături simetrice și asimetrice.* Legăturile asimetrice par normale. Cele simetrice sînt mai greu de explicat. Pentru ionul HF_2^- s-a admis o legătură donor-acceptor între hidrogen și fluor $[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:\ \ H\ \ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:]^-$ care implică folosirea orbitalelor $2s$, sau o structură ionică $[\overset{-}{F}\ \overset{+}{H}\ \overset{-}{F}]^-$. Aceste puncte de vedere pot fi ușor sintetizate de teoria rezonanței prin schemele:

$$\left[\overset{-}{:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:}\ \overset{+}{H}\ \overset{-}{F}\right]^-_{A},\quad \left[\overset{-}{F}\ \overset{+}{H}\ \overset{-}{F}\right]^-_{B},\quad \left[\overset{-}{F}\ \overset{+}{H}\ \overset{-}{:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:}\right]^-_{C}$$

Admițînd grade egale de participare a structurilor *A* și *C* se poate înțelege apariția legăturilor simetrice. Dacă structurile *A* și *C* participă diferit la starea reală, apar legături asimetrice. Faptul că hidrogenul se găsește la jumătatea distanței F ... F este scos în evidență și de lipsa completă a entropiei reziduale.

2. *Legături de hidrogen scurte* (2,3—2,5 Å) *și lungi* (>3Å)

3. *Legături de hidrogen intermoleculare și intramoleculare.*

4. *Legături de hidrogen după natura atomilor care le formează.* În acest sens există următoarele tipuri:

F—H—F; N—H—F; N—H—O; N—H—N; O—H—O.

3.6.2. METODE DE PUNERE ÎN EVIDENȚĂ A LEGĂTURILOR DE HIDROGEN

1. Difracția razelor X sau difracția de electroni nu pune în evidență poziția hidrogenului din cauza puterii de dispersie mici a lui. Indirect, însă, după stabilirea poziției celorlalți atomi, se pot trage concluzii asupra

poziției hidrogenului. Dacă distanța interatomică intră în domeniul legăturilor de hidrogen, aceasta este o dovadă a existenței acesteia.

2. Poziția hidrogenului se poate pune în evidență prin difracție de neutroni și prin rezonanță magnetică nucleară de spin.

3. Frecvența de vibrație caracteristică legăturii O—H se deplasează spre valori mai mici și scade în intensitate pentru compușii în care grupa respectivă este implicată în legături de hidrogen.

4. Fenomenele de asociație (solubilitate, puncte de fierbere, puncte de topire, entropia de evaporare, constanta dielectrică, duritatea, clivajul, tipul de structură, căldura de vaporizare etc.) indică existența legăturii de hidrogen.

3.6.3. PROPRIETĂȚILE LEGĂTURILOR DE HIDROGEN

Au fost studiate mai bine energiile de legătură, distanțele interatomice și frecvențele de vibrație în infraroșu (tabelul 3.23). Există o corelație între variația frecvenței de absorbție în infraroșu a legăturii O—H și distanța O—H . . . O. S-au găsit relații între energia legăturii, distanța X—Y și distanța X—H.

Tabelul 3.23

Caracteristicile unor legături de hidrogen

Compus	Legătură	Distanțe [pm]	Energii [kJ]	Număr undă [cm −1]	
				cu legătură	Liber
H_2O	O—H . . . O	285	18,8	3 453	3 756
HCOOH	O—H . . . O	273	29,2	3 080	3 570
$(HF)_n$ gaz	F—H . . . F	255	28,0	3 497	3 962
KHF_2	F—H . . . F	226	242,4	1 450	3 962
NH_3	N—H . . . N	338	5,4	—	—

Structura unor compuși cu legături de hidrogen. *Structura difluorurii acide de amoniu NH_4HF_2.* Această combinație are o structură asemănătoare würtzitei. Constă dintr-o celulă paralelipipedică în vîrfurile căreia și pe mijlocul laturilor se găsesc ionii $[HF_2]^-$ legați cu o linie plină ce figurează legătura de hidrogen (F—H . . F) (fig. 3.80). În centrul fiecăreia din cele patru celule mici în care se împarte celula mare se găsesc atomii de azot, fiecare legat prin patru legături de hidrogen reprezentate prin linii pline. Atomii de hidrogen ai ionului NH_4^+ și ai ionului $[HF_2]^-$ nu s-au reprezentat explicit.

Structura gheții. Atomii de oxigen în gheață au structura würtzitei. Se prezintă o pătrime din celula elementară (fig. 3.81). În interiorul sfertului de celulă se găsesc două molecule a căror înconjurare tetraedrică se observă. Se formează straturi ca în würtzită, legate numai prin legături de hidrogen de tip AB. Structura gheții cu număr de coordinație patru este afînată în raport cu a H_2S cu număr de coordinație doisprezece. Fenomenul se explică prin forțe direcționale în gheață (legături de hidro-

gen) ceea ce implică un caracter covalent al legăturii. Legătura de hidrogen din gheață este asimetrică, deoarece schimbul în proprietăți este prea mic pentru a justifica o deplasare a hidrogenului de la 0,86 Å în molecula

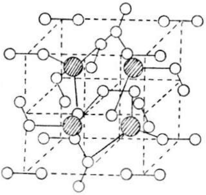


Fig. 3.80. Structura NH_4HF_2.

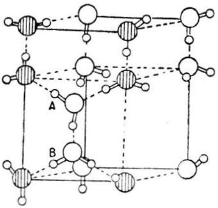


Fig. 3.81. Structura gheții.

gazoasă la 1,38 Å, media lui 2,76 Å în gheață. Entropia reziduală mare infirmă existența unui aranjament unic. Valoarea constantei dielectrice mari a gheții, comparabilă cu a apei, dovedește libertate de orientare în gheață.

Structura oxoacizilor și a oxosărurilor acide. În acest caz tipul de structură este determinat de raportul între numărul de atomi de hidrogen la un oxo-ion. Cînd avem un atom de hidrogen la un oxo-ion, ca în $NaHCO_3$, sau un atom de hidrogen la doi oxoioni, ca în $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$, poate rezulta numai o structură în lanț. Cînd există doi atomi de hidrogen

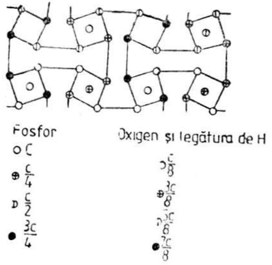


Fig. 3.82. Structura KH_2PO_4.

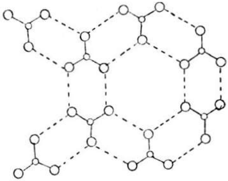


Fig. 3.83. Structura H_3BO_3.

la un oxo-ion, ca în KH_2PO_4, rezultă o structură tridimensională (fig. 3.82). Se observă structura tetraedrică a ionului PO_4^{3-} precum și faptul că tetraedrii se leagă prin vîrfuri, prin intermediul unor legături de hidrogen

O—H . . . O. Cînd există trei atomi de hidrogen la un oxo-ion, ca în H_3BO_3, fiecare atom de oxigen este capabil să se lege în rețeaua cristalină prin două legături de hidrogen (fig. 3.83), rezultînd un aranjament bidimensional. Aceasta determină clivajul bazal al acidului boric. Legăturile de hidrogen joacă un rol esențial în adoptarea structurii unor compuși.

O serie de oxo-hidroxizi ca InO·OH, α—AlO·OH (diaspor) α—FeO·OH (goethit), α—MnO·OH (grutit), α—ScO·OH și VO·OH conțin legături de hidrogen. Cea mai simplă structură este cea a oxo-hidroxidului de indiu. Aceasta este o structură de tip rutil cu legături de hidrogen (2,58 Å) între anumiți atomi (fig. 3.84).

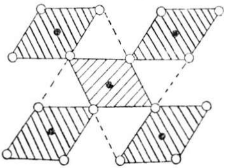


Fig. 3.84. Structura InOOH.

3.6.4. CORELAȚIA ÎNTRE LEGĂTURA DE HIDROGEN ȘI PROPRIETĂȚI

Prezența legăturii de hidrogen conferă compușilor respectivi proprietăți speciale.

Punctele de fierbere și de topire ale substanțelor cresc cu masa moleculară. În cazul hidrurilor H_2S, H_2Se, H_2Te regula de mai sus se aplică. Apa se abate de la regulă, în sensul că posedă un punct de topire și de fierbere mult mai ridicat decît punctul de topire extrapolat — 100°C și punctul de fierbere extrapolat —80°C. Se justifică acest fapt, admițînd că este necesară o cantitate suplimentară de energie care să rupă legăturile de hidrogen existente în apă și gheață, energie care se adaugă la căldura de topire și evaporare (fig. 3.85). Se observă că punctele de fierbere și de topire ale NH_3, H_2O, HF, pentru care este posibilă legătura de hidrogen, se abat de la regula de mai sus, nu coincid cu valorile extrapolate, se zice că sînt anormale. Abaterile de la valorile normale depind de numărul atomilor de hidrogen, de numărul dubletelor neparticipante, de electronegativitatea atomilor. Căldura de vaporizare prezintă o comportare analogă (fig. 3.86).

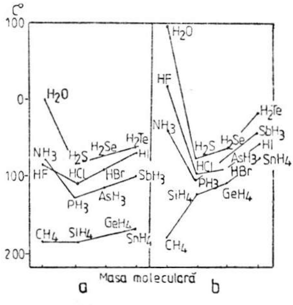
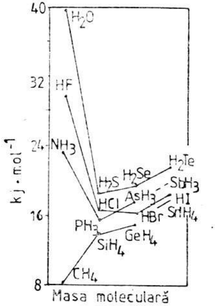


Fig. 3.85. Variația punctelor de fierbere și a punctelor de topire ale unor hidruri.

Cercetînd relația între constata dielectrică și momentele de dipol, se constată că toate lichidele care pot forma legături de hidrogen au constante dielectrice mari, *anormale*, se abat de la o curbă pe care se plasează celelalte lichide neasociate prin legături de hidrogen.

Anilina și fenolul se dizolvă mult mai ușor în apă decît în nitrobenzen, deși acesta are un moment de dipol ($4,19 \cdot 10^{-18}$ u.e.s. CGS) mult mai mare decît al apei ($1,85 \cdot 10^{-18}$ u.e.s. CGS). În apă pot lua naștere legături de hidrogen, ceea ce nu este posibil în nitrobenzen.



ig. 3.86. Călduri de vaporizare ale unor hidruri.

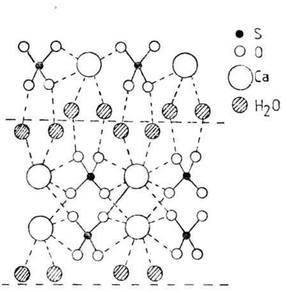


Fig. 3.87. Structura gipsului.

Regula lui *F. Trouton* (1884) este valabilă pentru lichidele neasociate. Unele substanțe dau valori anormale (tabelul 3.24).

Abaterile sînt cauzate de fenomene de asociere în care se pot include legăturile de hidrogen intermoleculare. Valori mai mici decît 21,5 se obțin pentru lichidele asociate și în stare de vapori, iar mai mari, pentru cele asociate numai în stare lichidă.

Tabelul 3.24

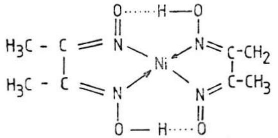
Verificarea regulii lui Trouton

Substanța	ΔH_v [cal]	T [°K]	$\Delta H_v/T_{exp}$	$\Delta H_v/T_{calc}$
HCl	3 890	188,1	20,7	20,19
NH_3	5 560	239,8	23,0	20,5
C_4H_4	7 350	353	20,8	21,4
C_2H_5OH	9 550	351,5	27,2	21,4
H_2O	9 710	371,1	26,0	21,5
HCOOH	5 550	374	14,8	21,5
CH_3COOH	5 830	391,2	14,9	21,6

Structura gipsului $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ posedă straturi în care există numai legături de hidrogen (fig. 3.87), între moleculele de apă și oxo-ionii respectivi.

Clivajul gipsului se explică prin ruperea acestor legături de hidrogen. Acest tip de structură este responsabil și de anizotropia dilatării termice a gipsului, mult mai mare pe o direcție perpendiculară pe plan decît paralelă cu straturile respective.

Formarea unor combinații complexe chelate în care apare un ciclu nou determinat de prezența unei legături de hidrogen, ca de pildă în nichel-dimetilglioximă:



influențează proprietăți ca: solubilitate, culoare, puncte de fierbere și de topire, aciditate și bazicitate.

BIBLIOGRAFIE

1. *E. Schrödinger*, Ann. Phys. 79, 361, 489, 737 (1926).
2. *W. Heitler, F. London*, Z. Physik, 44, 455 (1927).
3. *S. Weinbaum*, J. Chem. Phys., 1, 593 (1933).
4. *A. Schoenflies*, Kristallsysteme und Kristallstruktur, Leipzig Teubner (1891).
5. *J. A. Le Bel*, Bull. Soc. Chim. France, 22, 337 (1874); Ibid 23, 295 (1875).
6. *R. J. Gillespie*, „The Electron Pair Repulsion Model for Molecular Geometry“, J. Chem. Educat., 47, 18 (1970); Angew. Chem., 79, 885 (1967).
7. *L. Pauling*, J. Amer. Chem. Soc., 53, 1367 (1931).
8. *L. Pauling, M. L. Huggins*, Z. Krist., A, 87, 205 (1934).
9. *V. Schomacker, D. P. Stevenson*, J. Am. Chem. Soc., 63, 37 (1941).
10. *W. Gordy*, J. Chem. Phys., 15, 81 (1947).
11. *L. Pauling*, J. Am. Chem. Soc., 54, 3570 (1932).
12. *R. M. Bädger*, J. Chem. Phys., 2, 129 (1934).
13. *F. Hund*, Z. Physik, 51, 759 (1928); 71, 1 (1931).
14. *E. Hückel*, Z. Physik, 70, 204, (1931); 76, 628 (1932).
15. *C. A. Coulson*, Proc. Roy. Soc., A, 169, 413 (1939).
16. *R. S. Mulliken*, J. Chem. Phys., 46, 500, 521 (1949).
17. *J. E. Lennard-Jones*, Proc. Roy. Soc. (London) A, 198; 1, 14 (1949).
18. *W. Pauli*, Phys. Rev., 58, 716 (1940).
19. *C. W. Scherr*, J. Chem. Phys., 23, 569 (1955).
20. *K. V. Blomstrand*, Die Chemie der Jetztzeit, Heidelberg (1869).
21. *S. M. Jörgensen*, Z. Anorg. Chem., 17, 455 (1898).
22. *A. Werner*, Z. Anorg. Chem., 3, 267 (1893).
23. *I. I. Cerniaev, G. S. Muraveiskaia*, Chem. Abstracts, 50, 14432f (1956).
24. *J. H. Van Vleck*, J. Chem., 3, 807 (1935).
25. *P. E. Ilse, H. Hartmann*, Z. Phys. Chem., 197, 239 (1951).

26. *W. Kossel*, Ann. Phys., 4, 49, 229 (1916).
27. *A. Magnus*, Z. Anorg. Chem., 124, 289 (1922).
28. *L. Pauling*, The Nature of the Chemical Bond, Cornell (1940).
29. *G. E. Kimball*, J. Chem. Phys., 8, 188 (1940).
30. *L. Pauling*, J. Am. Chem. Soc., 53, 1391 (1931).
31. *H. Bethe*, J. Physik, 5, 3, 135 (1929).
32. *H. A. Jahn, E. Teller*, Proc. Roy. Soc., (London), A, 161, 220 (1937).
33. *J. J. Berzelius*, Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence chimique de l'éléctricité, Paris (1819).
34. *A. Landé*, Z. Phys., 1, 191 (1920); 2, 87 (1920).
35. *M. Born*, Atom theorie des festen Zustands, Leipzig, Teubner (1923); Z. Physik, 1, 45 (1920).
36. *A. F. Kapustinsckii*, J. F. H. 5, 59 (1934); J. F. H., 13, 497 (1943).
37. *K. Fajans*, Naturw., 9, 729 (1921).
38. *W. H. Keeson*, Physik. Z., 22, 129, 643 (1921).
39. *P. Debye*, Z. Physik, 21, 178 (1920).
40. *F. London*, Z. Phys., 63, 245 (1930).
41. *N. V. Sidgwick*, The Electronic Theory of Valency, Oxford (1927).
42. *C. A. Coulson*, Valence, Oxford (1950).
43. *J. A. Ketelaar*, Rec. Trav. Chim., 60, 523 (1941).

Capitolul 4

CHIMIA STĂRII SOLIDE

Chimia stării solide reprezintă componenta cea mai importantă a chimiei structurale, din următoarele considerente [1]:

— Peste 90% din elemente sînt solide la temperatura ordinară. Solide sînt și majoritatea combinațiilor anorganice. Structura lor, adică aranjamentul real al particulelor în spațiu, începînd cu aceea a atomilor izolați sau a grupărilor discrete de atomi, trecînd prin molecule sau ioni complecși și ajungînd la cristale, este de importanță capitală pentru studiul transformărilor chimice.

— Compușii anorganici, dar mai ales cei organici — cu excepția polimerilor — există ca molecule finite în cele 3 stări de agregare, iar topologiile lor de bază ca și transformările în funcție de temperatură fac parte din noțiunile de bază ale studiului chimiei. Multe informații obținute prin studiul spectroscopic al vaporilor nu sînt aplicabile stării lichide sau solide, deoarece s-a constatat că structura speciilor în stare de vapori, în stare lichidă sau solidă nu este întotdeauna identică și deci fiecare structură trebuie studiată separat, în fiecare stare de agregare.

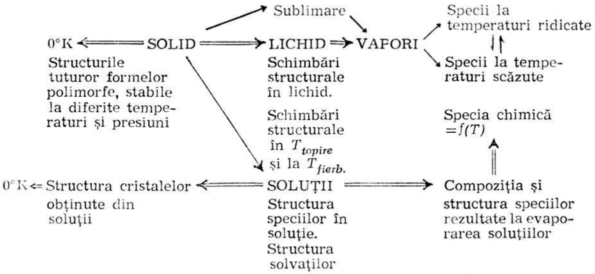
— Majoritatea compușilor anorganici o reprezintă combinațiile complexe, iar sinteza de noi combinații sporește neîncetat această numeroasă familie. Or structura complecșilor este de multe ori diferită de a altor solide. Studiul structurilor combinațiilor complexe s-a impus nu numai pentru rațiuni de sinteză și utilizări ale acestora, dar și pentru faptul că a izbutit să dea soluții teoretice, generalizabile la toți compușii.

— Transformările chimice implică plecarea de la o structură a materiilor prime și ajungerea la o structură a produșilor de reacție; de multe ori cele două structuri nu sînt identice.

— O mare importanță o reprezintă recunoașterea faptului că nestoechimetria nu reprezintă un caz curios al naturii, ci o expresie a stării solide cu particularități și răspîndire largă [2]. Foarte mulți compuși nestoechiometrici se sintetizează astăzi și nu li se pune decît o condiție pentru utilizarea lor modernă și anume, să rămînă nestoechiometrici. Se confirmă astfel, după secole, teoria lui *Berthollet* asupra combinării.

— S-a constatat că între compoziția chimică, deci formula compusului, și structura lui nu există identitate; spre exemplu compuși cu stoechiometrie identică cum sînt cele ale HI, AuI, CuI, NaI, CsI au structuri complet diferite exprimate prin numere de coordinare diferite, în ordine de 1, 2, 4, 6, 8. Aceste observații au suscitat noi și noi cercetări de structură a solidelor. La același efect a condus și constatarea că o serie de compuși cu formule diferite de tip MX, MX_2, MX_n posedă aceleași structuri.

Studiul structural fundamental al unui element sau compus chimic trebuie să cuprindă structurile corpurilor în toate stările de agregare precum și în punctele de transformare de fază, așa cum se poate deduce din exemplul prezentat în continuare:



Din schema prezentată se constată că principalul factor de modificare a structurii speciilor este temperatura. Cercetările mai recente (Bridgman, 1970) demonstrează că și presiunea are un rol important în aranjarea atomilor în solid. La presiune ordinară ZnO are coordinația 4 : 4 dar la 100 kbari structura ZnO trece în aceea a NaCl cu coordinație 6 : 6.

Compușii instabili la presiune obișnuită devin stabili dacă se prepară sub presiune; exemple în acest sens sînt PbS_2, CuS_2, ZnS_2 și CdS_2 [3]. Se cunoaște acum cu precizie că FeO este un compus nestoechiometric cu formula $Fe_{0,95}O$; încălzit însă la 770°C sub presiune de 36 kbari, în prezență de fer metalic, se transformă în FeO stoechiometric.

S-a convenit de aceea ca literatura științifică să descrie structurile obținute la presiune și temperatură ordinară fără a se specifica aceasta. Structurile diferite se prezintă cu precizarea condițiilor care au fost folosite pentru obținerea lor.

Modificări de structură la topire. La punctul de topire modificările structurale nu sînt întotdeauna neînsemnate ci, din contra, ele pot deveni dominante pentru proprietăți. De exemplu, modificarea densității poate fi diferită:

	Bi (271°C)	Pb (328°C)
— densitatea solidului	9,75	11,35 $g \cdot ml^{-1}$
— densitatea lichidului	10,00	10,68

Cristale ionice simple ca cele de NaCl se topesc formînd amestec de ioni, dar cristale covalente ca SiO_2 formate din grupuri de SiO_4 rămîn înlănțuite prin intermediul atomilor de oxigen și după topire, și de aceea topitura este supervîscoasă și la răcire dă sticlă. Rezultă că rearanjarea tetraedrilor de SiO_4 este un proces deosebit de dificil. Forma cristalină a $ZnCl_2$ este constituită tot din tetraedri $ZnCl_4$ și topitura va fi, de asemenea, foarte vîscoasă.

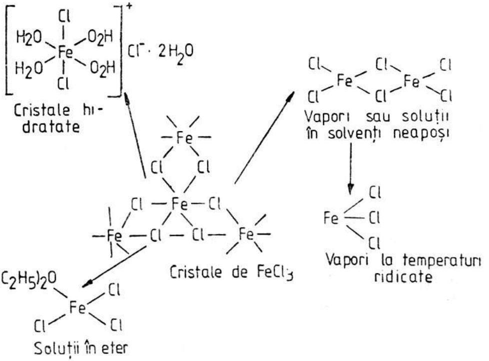
Modificări structurale în stare lichidă. Schimbările de structură în lichide în funcție de temperatură au fost studiate extensiv doar la apă și la sulf. Sulful lichid $T \sim 100°C$ începe să-și desfacă ciclurile de S_8 și S_6 trecînd în catene liniare care la temperaturi mai ridicate $\sim 140°C$ încep să polimerizeze formînd catene lungi. Toate aceste modificări structurale au importanță excepțională asupra vîscozității și deci, în primul rînd, asupra metodelor de aplicat în procesele de fabricație (v. sulful și acidul sulfuric).

Modificări structurale la vaporizare sau sublimare. Prin vaporizarea elementelor sau compușilor anorganici simpli se produc modificări și în formele structurale ale acestora. Astfel, sulful lichid se transformă în vapori cu molecule S_6. Creșterea temperaturii transformă moleculele de sulf în S_4 și apoi în S_2. Similar se comportă alte elemente.

Încheiem aceste scurte considerații cu un exemplu concludent și anume triclorura de fer.

În fază de vapori la temperaturi ridicate, există molecule discrete de $FeCl_3$. La temperaturi mai scăzute, vaporii sînt formați din molecule dimere Fe_2Cl_6. La cristalizare se produce o rearanjare fundamentală a atomilor, fiecare atom de fer devenind înconjurat de șase atomi de clor într-o rețea bidimensională infinită. Cristalele dizolvate în solvenți nepolari ca CS_2 conduc la reformarea moleculei dimere Fe_2Cl_6, dar în solvenți polari ca eterul se formează aducți tetraedri, moleculari, cu stoechiometria $(C_2H_5)_2O \rightarrow FeCl_3$. Dizolvarea cristalelor în solvenți nepolari este un proces reversibil, deoarece prin evaporarea solventului se reobțin cristalele de $FeCl_3$. Dizolvate în apă, cristalele de $FeCl_3$ ionizează formînd ioni complecși $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^+$ sau $[Fe(H_2O)_5Cl]^{2+}$ și, desigur, ioni clorură hidratați Cl^-_{aq} .

Evaporarea soluției apoase nu conduce la $FeCl_3$ anhidru ci la un hexahidrat cu stoechiometria $[Fe(H_2O)_4Cl_2]\,Cl \cdot 2H_2O$.



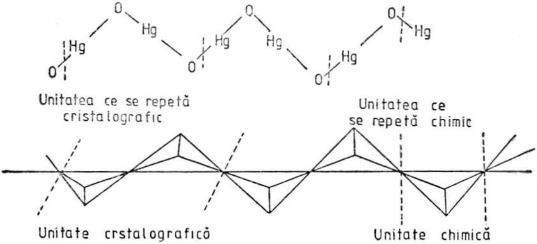
Formule structurale ale compușilor anorganici. Analiza elementară furnizează numărul relativ de atomi a diferitelor elemente dintr-un compus și redă formula empirică a acestuia. Tipul cel mai simplu de formulă structurală indică numărul de atomi ce sînt legați împreună, iar acestei descrieri topologice a compusului trebuie să i se adauge informații privind geometria sistemului.

Natura unei formule structurale depinde de extinderea legării atomilor. Dacă compusul este format din molecule finite, este necesară determinarea masei molare și, din aceasta, se stabilește apoi geometria moleculei. De exemplu, în cazul compusului $H_2N_2O_2$:

HNO	$\longrightarrow$ $H_2N_2O_2$	$\longrightarrow$ HO–N=N–OH	$\longrightarrow$ Lungimea legăturilor și unghiurile dintre legături
Analiza elementară	Masa molară	Spectroscopia IR Raman indică configurația trans-	

Descrierea cristalografică a sistemului impune stabilirea motivului ce se repetă, a setului caracteristic de atomi din cristal. Unitatea chimică, moleculă sau ioni, nu este întotdeauna identică cu unitatea cristalografică, mai ales la compuși mai complicați. Unitatea cristalografică trebuie să

repete o structură *în aceeași orientare*. Această afirmație se înțelege ușor urmărindu-se exemplele de mai jos



Deosebirile dintre formulele empirice și cele structurale sînt importante și ele pot fi stabilite prin cercetări ale stării solide, sau, în general, ale structurilor în diferite stări de agregare. Astfel, pentru unii compuși cu formule empirice simple, cercetările de structură indică metalul în două stări de oxidare:

Formula empirică	Formula structurală
$GaCl_2$	$Ga^{I}[Ga^{III}Cl_4]$
PdF_3	$Pd^{II}[Pd^{IV}F_5]$
$CsAuCl_3$	$Cs_2[Au^{I}Cl_2]\,[Au^{III}Cl_4]$
$(NH_4)_2SbCl_6$	$(NH_4)_4\,[Sb^{III}Cl_6]\,[Sb^{V}Cl_6]$

Studiile asupra cristalohidraților indică cu mai mare precizie structura din cristal, comparativ cu formula empirică. De exemplu:

Formula empirică	Formula structurală
$HCl \cdot H_2O$	$H_3O^+Cl^-$
$NaBO_2 \cdot 2H_2O$	$Na[B(OH)_4]$
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	$Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	$[FeCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$
$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	$[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]Cl_8 \cdot 12H_2O$

Formulele empirice redau de multe ori moleculele finite fără a indica nimic în legătură cu structura aceluiași compus în stare solidă. Din acest motiv s-a dezvoltat o chimie *a cristalelor* sau, după terminologia mai recentă, o *chimie a stării solide* [4, 5].

Adoptînd drept criteriu de clasificare organizarea particulelor componente ale substanțelor în spațiu, se disting ca stări limită: *starea de totală* (perfectă) *dezordine* a particulelor în spațiu și *starea de perfectă ordine*. Prima reprezintă o stare ideală, întîlnită la temperaturi înalte și presiuni mici, cînd substanțele trec toate în stare de gaz. În această stare

comportarea gazelor corespunde legii gazelor perfecte $PV=nRT$. Entropia unui sistem cu particule în perfectă dezordine este maximă.

Cea de-a doua extremă este starea limită cînd particulele substanței se caracterizează printr-o ordine perfectă în spațiu și aceasta corespunde cristalului ideal, întîlnit numai în apropiere de zero absolut. Între aceste

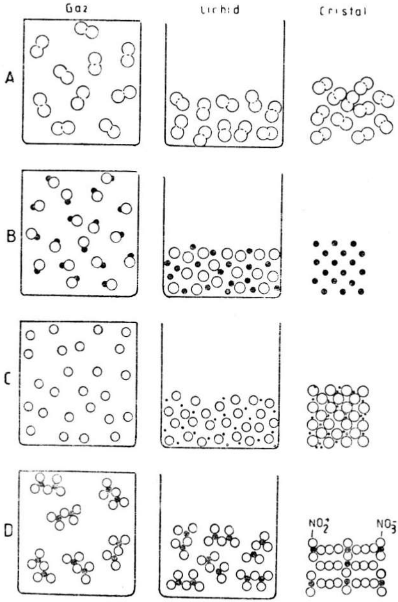


Fig. 4.1. Ordinea particulelor în diferite stări de agregare:
A — molecule de J_2 în diferite faze; *B* — NaCl. Molecule diatomice în fază gazoasă, ioni liberi în lichid, ioni în rețeaua cristalină; C — Ag. Monoatomi în toate fazele; *D* — N_2O_5. Molecule neutre în gaz și lichid, ioni NO_2^- și NO_3^+ în cristale.

stări extreme se întîlnesc forme de trecere în care abaterile de la legile stabilite pentru stările ideale sînt din ce în ce mai mari.

În figura 4.1 se prezintă cîteva variații ale structurii și ordinei în diferite stări de agregare. Studiul dispunerii particulelor în spațiu, la

corpurile solide, ține de *topologie*, o ramură a geometriei. Noțiunea de *stereochimie* se aplică mai ales pentru compuși chimici, indiferent de starea lor de agregare, și definește structura moleculelor, modul de înlănțuire al atomilor în spațiu.

Dispunerea în spațiu a particulelor se realizează nu întîmplător, ci după reguli care depind de mărimea particulelor și forțelor de atracție care apare între particule, obținîndu-se o *rețea spațială*, adică o schemă de repetiție în spațiul tridimensional al unui *motiv** structural fundamental. În funcție de acestea vor putea fi studiate și proprietățile cristalelor.

Pentru studiul geometric al cristalelor se acceptă că particulele din rețeaua cristalină sînt sfere.

Într-un plan sferele pot fi așezate în două moduri (fig. 4.2): în primul caz (fig. 4.2, *a*) fiecare sferă vine în contact cu alte 4 sfere la distanța $l=2r$, unde r=raza sferei. În acest plan numărul de coordinație al fiecărei sfere este patru, $NC=4$. Între sfere există goluri pătratice; în cazul al doilea (fig. 4.2, *b*) fiecare sferă vine în contact cu șase vecini, $NC=6$, după un aranjament hexagonal. Golurile dintre sfere sînt, aici, triunghiulare. Aranjamentul acesta este deci mai compact.

Trecînd la dispunerea în spațiu a acelorași sfere după primul aranjament, se obține o structură în care fiecare sferă va veni în contact cu 6 vecini, dintre care 4 în plan, iar ceilalți 2 pe verticală (în planele de

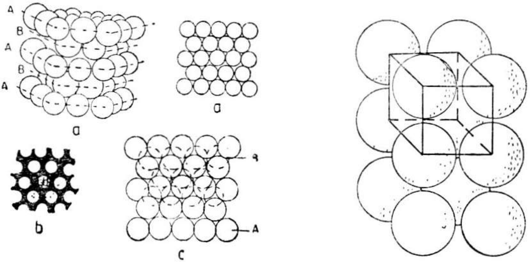


Fig. 4.2. Diferite moduri de așezare a sferelor în plan:
a — stratul atomic de maximă compactitate; *b* — neechivalența interstițiilor (*B* și *C*) din stratul atomic de maximă compactitate; *c* — succesiunea straturilor atomice.

deasupra și dedesubtul planului de bază), $NC=6$. Aceasta este *structura cubică simplă*. Se observă că cele 6 sfere vecine sînt în colțurile unui octaedru regulat. Deplasînd sferele planului 2 cu o jumătate de rază astfel ca ele să vină peste golurile din primul plan, se obține o structură mai compactă numită *hexagonală simplă* (fig. 4.3). Acum o sferă are 12 vecini

* *motiv* — element arhitectural sau pictural utilizat într-o compoziție decorativă.

și anume 4 în planul de bază și cîte 4 în planele de deasupra și dedesubtul acestuia. În structura *cubică compactă obținută*, $NC=12$, iar celula elementară formată astfel se numește *cub cu fețe centrate* (un cub în care sferele se află în colțuri și pe mijlocul fețelor). Poliedrul de coordinație este cuboctaedrul reprezentat în figurile 4.4 și 4.5.

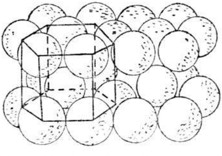


Fig. 4.3. Structura hexagonală simplă.

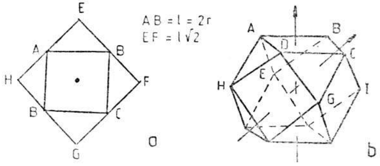


Fig. 4.4. Cuboctaedru: *a* — văzut de sus; *b* — văzut lateral, în perspectivă.

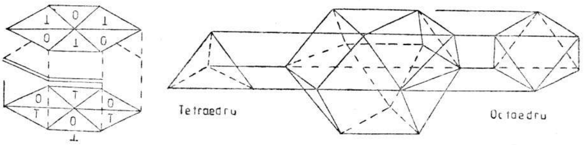


Fig. 4.5. Cuboctaedru alcătuit din tetraedri și (semi)octaedri.

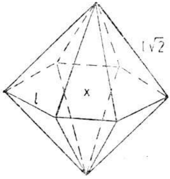


Fig. 4.6. Bipiramidă hexagonală.



Fig. 4.7. Tetraoctaedru.

Pornind de la aranjamentul plan (fig. 4.2, *b*), prin suprapunere pe verticală se obține structura *hexagonală simplă* în care o sferă se sprijină pe opt vecini, $NC=8$, dintre care 6 în plan și doi în planele vecine. Poliedrul de coordinație este acum *bipiramida hexagonală* (fig. 4.6). Dacă în structura hexagonală simplă se deplasează alternativ cîte un plan de sfere, astfel încît ele să ajungă deasupra golurilor din stratul de bază, se obține o structură mai compactă în care fiecare sferă se va sprijini pe cîte 3 din planele adiacente; împreună cu vecinii săi din plan și anume 6, sfera va

avea în acest aranjament 12 vecini, $NC=12$: este aranjamentul *hexagonal compact*. Poliedrul de coordinație este *tetradecaedrul* (fig. 4.7). Atît structura cubică compactă cît și cea hexagonal compactă au spațiul ocupat cu 74,1% de bile, iar 25,9% îl reprezintă golurile dintre ele.

Așa cum s-a remarcat la aranjamentul în plan, între sfere rămîn goluri. Golurile pătratice din aranjamentul cubic plan devin octaedrice în spațiu. Golurile triunghiulare din structura hexagonală generează goluri tetraedrice în spațiu și anume de două ori mai numeroase ca cele octaedrice.

Cele 4 structuri, cubică și hexagonală, simplă și compactă, reprezintă *structuri topologice de bază, primare*. Din ele se obțin un număr mare de structuri derivate.

4.1. CRISTALE IDEALE

Cristalele ideale sînt cristalele substanțelor care nu posedă nici un fel de defect geometric sau impurități în rețea. Ele sînt constituite din particule aranjate regulat în nodurile unei rețele definită prin 3 vectori de translație fundamentală a, b, c luați după 3 axe oblice, x, y, z ce fac între ele unghiuri α, β, γ (fig. 4.8).

Cei șase parametri, adică:

— laturile a, b, c ale paralelipipedului și

— unghiurile α, β, γ

pot descrie structura rețelei elementare a cristalului, definind fiecare nod al său.

Ca orice figură geometrică, *cristalele posedă elemente de simetrie* ca: planuri, centru și axa de simetrie [6]. Fiecărui element de simetrie îi corespunde o *operație de simetrie* (de translație, de rotație, de reflexie și de inversie, v. cap. 3).

Prin combinarea operațiilor de simetrie se pot obține diversele tipuri de *sisteme cristaline*. B r a v a i s a fost primul care a arătat că pot exista 12 tipuri de rețele spațiale grupate în *șapte sisteme cristalografice: cubic, pătratic, ortorombic, hexagonal, romboedric, monoclinic și triclinic* (fig. 4.8).

În primele trei sisteme cristaline menționate, unghiurile sînt toate identice $\alpha=\beta=\gamma=90°$, iar la sistemul cubic și muchiile sînt egale $a=b=c$.

Repartizarea particulelor într-o rețea cristalină este rezultatul atracțiilor dintre particule cu respectarea condiției ca energia potențială a ansamblului să fie minimă, condiție firească pentru orice sistem în echilibru. Această condiție presupune apropierea maximă între particule, compatibilă cu echilibrul dintre forțele atractive și cele repulsive. Particulele vor tinde să realizeze aranjamentul cel mai compact posibil. Cele afirmate sînt strict valabile pentru temperatura de zero absolut. Dacă temperatura crește, agitația termică aduce cu sine un factor perturbator, de dezordine, ceea ce face posibilă formarea unor rețele cu simetrie mai

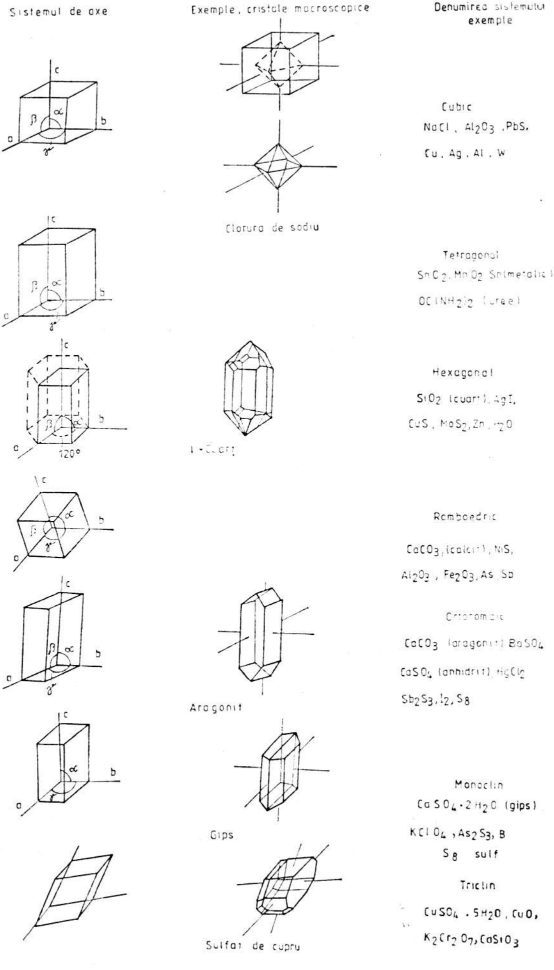


Fig. 4.8. Sisteme cristaline.

redusă. Apare, deci, posibilitatea ca una și aceeași substanță să cristalizeze după împrejurări, în diferite forme cristaline, proprietate denumită *polimorfism.*

4.1.1. CERCETAREA STRUCTURILOR INTERNE A CRISTALELOR

La un cristal interesează în primul rînd distanțele dintre planele reticulare și apoi natura particulei din nodurile rețelei: moleculă, atom, ion simplu, ion complex. Cercetarea structurii interne se face în prezent prin *difracția razelor X,* prin *difracția fasciculelor de electroni* accelerați sau prin *difracția neutronilor* etc.

Max von Laue (premiul *Nobel* 1914) a presupus în 1912 că distanța dintre particulele din cristal și lungimea de undă a razelor X sînt de același ordin de mărime. Aceasta ar însemna că un cristal ar putea servi drept rețea de difracție, fiind respectată condiția de interferență a razelor. Într-adevăr, utilizînd un monocristal, *von Laue* a obținut maxime și minime de interferență. Teoria difracției razelor X în cristal a fost stabilită de către W. H. Bragg în 1917.

Metoda Bragg se bazează pe interferența survenită la reflexia razelor pe planele reticulare (fig. 4.9). Din figură se constată că diferența de drum ale razelor reflectate de două plane poate fi egală cu un număr întreg de $\lambda/2$, caz în care ele se intensifică prin interferență, sau un număr impar $\lambda/2$ cînd razele reflectate se sting prin interferență. Se obțin maxime de interferență numai atunci cînd diferența de drum a celor două raze este un multiplu întreg al lungimii de undă, adică $n\lambda$, unde n este un număr întreg. Diferența de drum dintre cele două raze este distanța $AB+BC$.

Din triunghiurile dreptunghice formate, se constată că AB este egal cu $BD \sin \alpha$, iar BC este egal tot cu $BD \sin \alpha$, diferența de drum fiind deci egală cu $2\,BD \sin \alpha$.

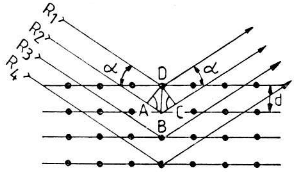


Fig. 4.9. Interferența razelor X la reflexia pe plane reticulare.

Cum BD este exact distanța dintre două plane notată cu d, diferența de drum va fi astfel $2d \sin \alpha$. Condiția de interferență se poate scrie:

$$2d \sin \alpha = n\lambda$$

Această relație reprezintă *legea lui Bragg* și exprimă legătura dintre d și λ, putîndu-se determina unul cînd se cunoaște celălalt. Max von Laue a estimat distanța dintre particulele dintr-un cristal de NaCl în felul următor: densitatea NaCl este de 2,164 g/cm³. Un mol de NaCl= =58,46 g va ocupa un volum:

$$V=\frac{M}{D}=\frac{58{,}46}{2{,}164}=26{,}92\ \text{cm}^3$$

În 26,92 cm³ sînt conținuți N atomi Na și N atomi Cl (N= =$6{,}023\cdot10^{23}$). Acești atomi, așezați la colțurile unui cub, s-ar găsi la distanța de:

$$d=\frac{26{,}92}{2\cdot 6{,}023\cdot 10^{23}}=2{,}814\cdot10^{-8}\ \text{cm}.$$

În prezent se utilizează o radiație X monocromatică cu lungimea de undă precis determinată prin metode spectroscopice.

Metoda lui Laue folosește un monocristal, fasciculul de raxe X fiind trimis sub un unghi θ. Maximele de interferențe impresionează o placă fotografică obținîndu-se *roentgenograme* cu aspectul celor din figura 4.10, din care se pot calcula distanțele dintre cele două plane. Din cauza difi-

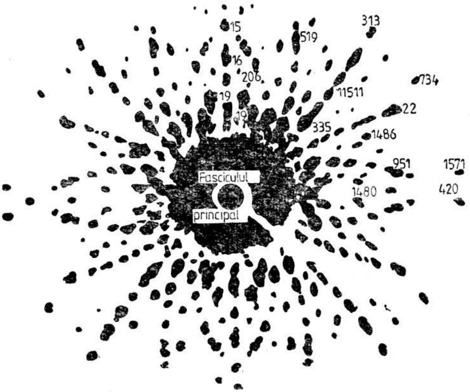


Fig. 4.10. Röentgenograma *Laue*.

cultăților de a se obține monocristale, s-a renunțat la metoda *Laue*, înlocuindu-se cristalul cu o pulbere cristalină pastilată. Cristalele mici care compun pastila au toate orientările spațiale posibile și ele se comportă, deci, ca un cristal care ar fi rotit în toate direcțiile. Pe film însă, în loc

de pete de interferență apar cercuri corespunzînd diferitelor planuri de cristal. Această metodă a fost pusă la punct de către D e b y e și S c h e r r e r (1916). Roentgenograma astfel obținută se mai numește și *debyegramă* (fig. 4.11). *Metoda Guinier* utilizează de asemenea o pulbere cris-

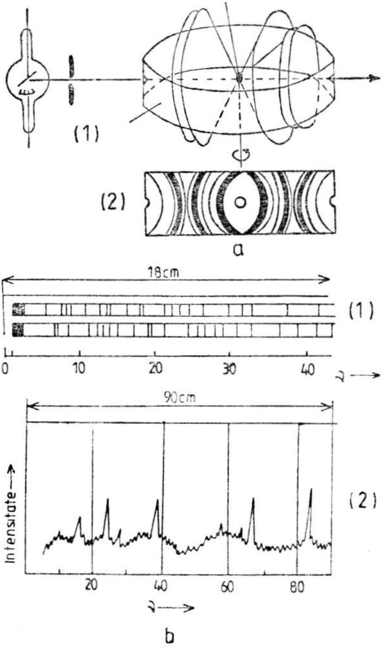


Fig. 4.11. Interferența razelor X în cristale:
a — metoda *Debbye-Scherrer (1)* — obținerea röentgenogramei (debyegramei); *(2)* — debyegrama pulberii de aur; *b* — metoda *Guinier*, înregistrare pe film *(1)* și electronică *(2)* la difractometru utilizînd pulberi cristaline.

talină, dar adaugă un cristal monocromator care separă liniile dubletelor, elimină efectele secundare și, în plus, folosește o înregistrare electronică în locul filmului. Imaginea obținută (fig. 4.11, *b*) este asemănătoare spectrelor IR, V sau UV și furnizează date ușor de interpretat.

Prin utilizarea fasciculului de electroni accelerați, în locul razelor X, se obțin *electronograme* întru totul asemănătoare cu roentgenogramele.

Pentru a se determina natura particulelor din cristal, nu este suficientă determinarea distanței, ci trebuie stabilit numărul electronilor din jurul particulelor. *Debye* a dovedit primul (1918) că difracția razelor X este datorită electronilor din învelișul atomic și, prin urmare, intensitatea petelor din roentgenogramă este proporțională cu numărul electronilor din jurul particulei. Măsurătorile făcute pentru un cristal de NaF au demonstrat același număr de electroni în jurul tuturor particulelor. De aici rezultă că în cristal există ioni de sodiu Na^+ și ioni de fluorură F^- și nu atomi sau molecule. Dacă în rețeaua cristalină ar fi fost atomi, atunci în jurul sodiului ar fi trebuit să se găsească 11 electroni, iar în jurul fluo-

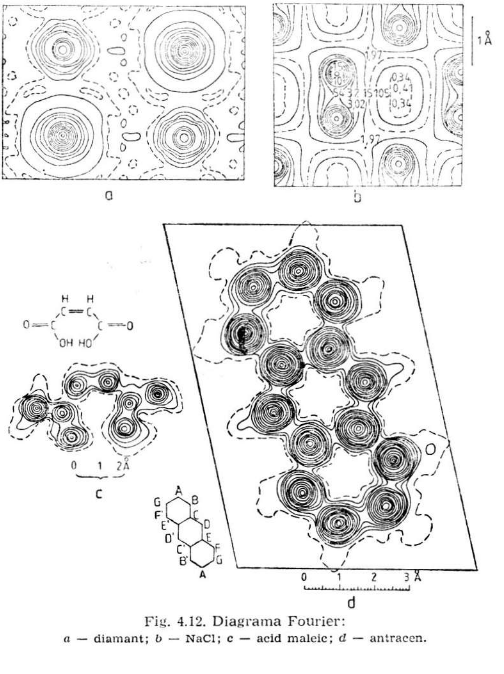


Fig. 4.12. Diagrama Fourier:
a — diamant; *b* — NaCl; *c* — acid maleic; *d* — antracen.

rului numai 9 electroni, ceea ce nu se constată experimental. Deosebit de exactă s-a dovedit a fi metoda descoperită de W. L. B r a g g (fiul lui *W. H. Bragg* — ambii laureați ai premiului Nobel pentru fizică în 1915), care permite să se determine densitatea norului electronic în spațiul tridimensional, folosind pentru calcule dezvoltări în serie *Fourier*. Rezultatele determinărilor se prezintă în diagrame ca cele din figura 4.12, în care curbele din jurul nucleelor atomice sînt secțiuni prin suprafețe ce unesc între ele punctele de densitate electronică egală. *Diagramele Fourier* permit, astfel, să se „vadă" structura completă a particulelor, citindu-le în harta densității electronice. *Metoda Fourier* are o excepțională importanță practică, fiind în prezent aplicată și la moleculele cu structuri foarte complicate, de exemplu la proteine care conțin peste 250 atomi în moleculă. Tot cu această metodă s-a putut stabili structura internă a materialelor amorfe constatîndu-se că particulele constitutive au o ordine asemănătoare celor lichide (fig. 4.13). Pe această bază materialele amorfe ca smoala, ceara etc. sînt considerate lichide suprarăcite.

După cum am menționat, difracția razelor X și a electronilor se datorește interacției cu electronii periferici ai atomilor. Difracția neutronilor se bazează pe cauze diferite și anume [7]:

— dispersarea nucleară rezultată din interacția protonilor sau neutronilor din nucleu (dependența de dimensiunea și de structura nucleului);

— dispersare magnetică datorită interacției dintre momentul magnetic al neutronului și cel al atomului sau ionului din cristal. Ionii cu electroni neîmperecheați (ca Fe^{3+}) dau dispersie suplimentară care se suprapune peste dispersia nucleară.

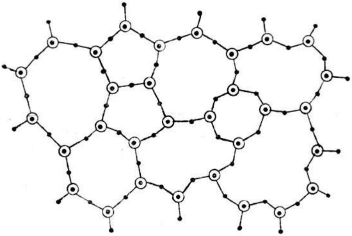


Fig. 4.13. Structura internă a materialelor amorfe.

Difracția neutronilor se folosește pentru a localiza atomii din hidrogen în compuși și pentru a completa informațiile furnizate de studiul cu raze X în localizarea și caracterizarea moleculelor de apă în cristalohidrați.

Clasificarea cristalelor după forțele de legătură dintre particule conduce la următoarele tipuri extreme de rețele cristaline:

metalice *covalente* *ionice* *moleculare*

Existența unui singur fel de legătură chimică între particule conduce la *rețele homeodesmice* (rețeaua metalelor spre exemplu, cea covalentă a diamantului, sau rețelele ionice ale halogenurilor alcaline), iar existența mai multor feluri de legături chimice caracterizează *rețelele heterodesmice*.

Cristalul posedă legături libere pe suprafețe, astfel încît fețele cristalelor au întotdeauna tendința de a crește. Cristalul este deci nesaturat, spre deosebire de molecule care, în general, sînt saturate.

Energia de legătură dintre particule este mai mare la rețelele ionice și covalente, 600—1 170 $kJ \cdot mol^{-1}$, scăzînd la cele metalice, 110—390 $kJ \cdot mol^{-1}$, pentru a deveni minime la cele moleculare, 8—12 $kJ \cdot mol^{-1}$.

4.1.2. INDICI MILLER

În scopul denumirii convenabile a unei fețe din cristal sau a planelor din cristal, *Miller* a introdus în 1839 un sistem care utilizează indici ce reprezintă reciproca intersecției planului cu axe alese în prealabil. Ideea de mai sus își găsește o mai ușoară înțelegere prin exemplificare pe sistemul cubic, redată în figura 4.14.

Partea hașurată în figura 4.14, *a*, reprezintă planul obținut prin intersecția axelor *OA*, *OB* și *OC* cu planul, cu valorile 1, ∞ și ∞, indicii *Miller* obținuți vor fi deci 1/1, 1/∞ și 1/∞, adică 100. Figura 4.14 redă un plan din cristal cu indici 1, 1, 0, deoarece intersecția *OA*, *OB*, *OC* cu planul pe care îl descriem se realizează la 1, 1 și ∞; un plan 111 în sistemul cubic este redat în figura 4.14, *c*.

Indicii negativi se notează cu o bară deasupra numărului ($\overline{100}$). În acest fel se pot determina indicii *Miller* pentru orice plan din rețeaua spațială. Planele legate prin relații de simetrie se notează prin indicii unui singur plan, în acoladă. De exemplu fețele cubului (100), (010), (001), ($\bar{1}00$), ($0\bar{1}0$), ($00\bar{1}$) se vor nota cu {100}.

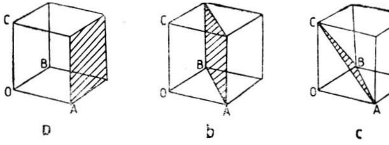


Fig. 4.14. Indici *Miller* într-un cristal cubic:
a — plan 100; *b* — plan 110; *c* — plan 111.

În sistemul *cfc* planele {111} reprezintă planele cu cea mai mare densitate în noduri de rețea; la sistemul *cci* cea mai mare densitate de noduri de rețea o au planele {110}, iar densități apropiate prezintă planele {112} și {123}; la sistemul *cs* cea mai mare densitate în noduri de rețea o are planul {100}. Dintre toate planele cristaline, cea mai mare densitate în noduri o au planele {111} din sistemul *cfc*.

Din figurile prezentate rezultă că între indicii planelor și direcțiile cristaline există următoarea relație: ***indicii unui plan cristalin sînt identici cu indicii direcției perpendiculare pe planul considerat.***

Cu excepția cristalelor din sistemul cubic, toate cristalele sînt *anizotrope*, adică prezintă proprietăți fizice și mecanice dependente de direcția după care acestea sînt măsurate, deoarece proprietățile depind de modul de distribuție al atomilor, de distanțele dintre ei. De exemplu, modulul de elasticitate E al unui cristal de fer este egal cu 132,435 $GN \cdot m^{-3}$ (13 500 kgf/mm^2) după direcția (100) și cu 284,49 $GN \cdot m^{-3}$ (29 000 kgf/mm^2) după direcția (111).

Corpurile amorfe sînt *izotrope*, deci au proprietăți egale în toate direcțiile, caracteristică explicată prin distribuția dezordonată a particulelor, ceea ce face ca, statistic, particulele să fie egal răspîndite în orice direcție.

Corpurile metalice obișnuite sînt, de asemenea, izotrope deoarece ele sînt constituite din agregate policristaline, adică sînt formate dintr-un număr foarte mare de grăunți orientați absolut întîmplător în toate direcțiile. Orientarea preferată a grăunților cristalini face să apară anizotropia și, această orientare, denumită *texturare*, se poate realiza prin solidificare dirijată, prin tratamente termice sau prin electroliză și este frecvent utilizată în practică.

4.1.3. REȚELE IONICE. CRISTALE IONICE

Cristale ionice. Cristalele ionice sînt constituite din ioni pozitivi și negativi, fiecare ion avînd o sarcină egală cu un multiplu întreg al sarcinii electronului. Coeziunea dintre ioni este dată de atracția electrostatică de natură coulombiană, iar repulsiile vor fi datorate învelișurilor electronice ale ionilor ce interacționează.

Structura rețelei ionice, care este neutră din punct de vedere electric, este stabilită de doi factori: *dimensiunile ionilor* și *polarizabilitatea reciprocă.*

• Dacă dimensiunile cationului și anionului sînt apropiate, atunci sînt posibile aranjamente compacte cu numere de coordinație mari. Dacă însă cationul C^+ este mult mai mic decît anionul A^- atunci în jurul cationului nu se pot grupa decît puțini anioni, deoarece aceștia ajung să se atingă între ei. Numărul de coordinație și simetria rețelei scad paralel cu raportul razelor ionice, r^+, r^-, astfel:

$r^+/r^- = 1 \longrightarrow 0{,}73$ $\quad NC=8$ *cubic*

$r^+/r^- = 0{,}73 \longrightarrow 0{,}41$ $\quad NC=6$ *octaedric*

$r^+/r^- = 0{,}4 \longrightarrow 0{,}22$ $\quad NC=4$ *tetraedric*

Scăderea raportului r^+/r^- atenuează și caracterul ionic al combinației a cărei legătură chimică devine din ce în ce mai covalentă. Din cele relatate se constată că la $r^+/r^- < 0{,}22$, rețeaua hexagonală a nitrurii de bor este analogă cu a grafitului, în concordanță de altfel cu diferența mică de electronegativitate între bor și azot.

Tăria legăturii este dată de valența electrostatică a legăturii p care, conform regulei *Pauling,* poate fi exprimată din raportul dintre valența cationului z și numărul anionilor considerați în jurul cationului n.

Relația dintre valența electrostatică p și valența anionului y caracterizează intensitatea legăturii din interiorul structurii [8].

În funcție de raportul dintre p și y, rețelele ionice se împart în:

$p=\frac{z}{n}<\frac{y}{2}$ — *rețele izodesmice* de exemplu rețeaua NaOH;

$p=\frac{z}{n}>\frac{y}{2}$ — *rețele anizodesmice* (caracterizate prin existența unor radicali în interiorul cărora legăturile sînt mai puternice decît cele din rețea — de exemplu compușii oxigenați ai C, P, As, S, Cr, Mn sau NH_4^+;

$p=\frac{z}{n}=\frac{y}{2}$ — *rețele mezodesmice* (de exemplu ionii tetraedrici de SiO_4).

Cristalele ionice izodesmice prezintă structuri tipice de coordinație, determinate de raportul geometric al razelor ionilor r^+, r^-. Abaterile de la acest raport, datorite fenomenului de polarizație, pot conduce la unele modificări structurale către rețele de tip homeopolar, metalice, stratificate și chiar moleculare.

Cele mai importante tipuri de structuri izodesmice sînt prezentate în tabelul 4.1.

Cristalele ionice anizodesmice conțin anioni compuși, stabili, formați dintr-un cation mic cu sarcină electrică mare, înconjurat de anioni mari ca cei de oxid O^{2-}, fluorură F^-; exemplu CO_3^{2-}, SO_4^{2-}. Anionii compuși acționează ca un anion simplu, formînd cu diverși cationi combinații heteropolare relativ simple: $CaCO_3$, $BaSO_4$. În continuare sînt prezentate exemple de structuri în care anionii compuși sînt de tip BX_3 și BX_4.

Anionul compus BX_3 are o structură plană, cum sînt cele ale ionului CO_3^{2-} caracteristică pentru calcit (fig. 4.15) și aragonit (fig. 4.16).

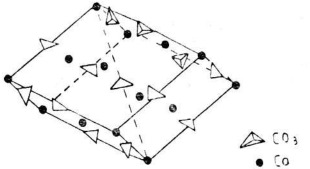


Fig. 4.15. Structura calcitului.

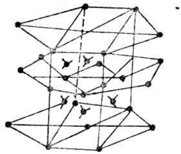
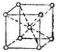
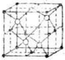
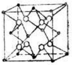
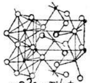
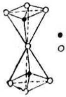
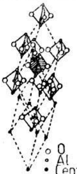
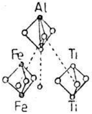
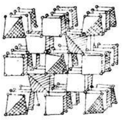


Fig. 4.16. Structura aragonitului.

Structura calcitului apare la compuși la care $r^+<110$ pm. Rețeaua este romboedrică cu fețe centrate. Mineralele ce posedă această structură sînt: calcitul ($CaCO_3$), magnezitul ($MgCO_3$), dolomitul ($CaMg(CO_3)_2$), smithsonitul ($ZnCO_3$), rodocrozitul ($MnCO_3$), sideritul ($FeCO_3$) etc.

Tipuri de cristale ionice izodesmice

Tip	Structura caracteristică și principalele minerale ce posedă această structură	*NC*	Raportul razelor, R_A/R_X	Schema structurii
1	2	3	4	5
AX	*Clorură de cesiu* Nu se cunosc minerale care să aibă această structură	8	0,73—1,37	
AX	*Clorură de sodiu* — Halit NaCl — Silvină KCl — Kerargirit AgCl — Periclaz MgO — Galenă PbS	6	0,41—0,73	
AX	*Structuri adamantine* Rețele în care cationul este puternic polarizant, din care cauză anionul își pierde sarcina negativă, electronii săi trecînd la cationi, particulele devenind atomi, iar legătura devine homeopolară — Iodură de argint AgI — Würtzită ZnS — Blendă ZnS	4	0,22—0,41	
AX_2	*Fluorina* CaF_2 8 ioni F^- în jurul unui ion Ca^{2+} cubic, și 4 ioni Ca^{2+} în jurul unui ion F^- tetraedric	8 și 4	0,73—0,37	
AX_2	*Rutil* — Rutil TiO_2 — Casiterit SnO_2 — Piroluzit MnO_2	6—3	0,41—0,73	

1	2	3	4	5
AX_2	*Cristobalit* SiO_2 Conține un paralelipiped elementar cubic cu fețe centrate de Si care posedă în interior 4 tetraedri SiO_4 așezați la rîndul lor în mod tetraedric în jurul centrului paralelipipedului elementar. Tipuri asemănătoare: — Tridimit hexagonal SiO_2 — Curarț hexagonal SiO_2	4—2	0,22—0,41	
A_2X_3	*Corindon* Al_2O_3 Ionii de oxigen formează o structură hexagonal compactă, iar cationii care ocupă 2/3 din golurile dintre atomii de oxigen sînt înconjurați octaedric de cîte 6 atomi de oxigen — Corindon Al_2O_3 — Hematit Fe_2O_3			
BX_3	*Ilmenit* $FeTiO_3$ și *pirofanit* $MnTiO_3$ Asemănătoare cu a corindonului, în locul Al^{3+} apar alternativ Fe^{2+} și Ti^{4+} ambii ioni fiind înconjurați octaedric de 6 ioni oxid	8		
AB_2X_4	*Spinel* AB_2O_4 Așezare cubică compactă a ionilor de oxid care sînt coordinați tetraedric în jurul atomilor metalici divalenți A și octaedric în jurul atomilor trivalenți B, celula elementară conține 32 ioni oxid 8 cationi A și 16 cationi B — Spinel $MgAl_2O_4$ — Magnetit $FeFe_2O_4$ — Cromit $FeCr_2O_4$	4 și 8		

Structura aragonitului apare la carbonații care au cationi cu raza $110 < r^+ < 143$ pm.

Ionii Ca^{2+} formează o rețea hexagonală, iar grupele CO_3 planare se intercalează, de exemplu aragonitul ($CaCO_3$), stronțianitul ($SrCO_3$), witheritul ($BaCO_3$), ceruzitul ($PbCO_3$) etc.

Dintre structurile de tip ABX_4 cea mai importantă este cea a anhidritului $CaSO_4$, în care ionii de Ca^{2+} sînt înconjurați de opt ioni oxid O^{2-} (fig. 4.17).

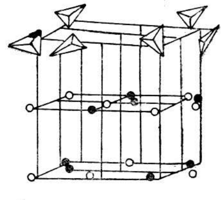


Fig. 4.17. Structura anhidritului.

Structuri asemănătoare, dar mai complicate, le prezintă celestina ($SrSO_4$), baritina ($BaSO_4$) și anglezitul ($PbSO_4$) la care ionii metalici sînt înconjurați de 12 ioni oxid.

Cristalele ionice mezodesmice au o structură intermediară. Legătura cea mai puternică între cation și anion este egală cu suma celorlalte legături ale anionului, adică exact jumătatea unităților de valență electrostatică a anionului: BO_3^{3-}, SiO_4^{4-}.

Cristalele mezodesmice se formează numai atunci cînd un cation este înconjurat de atîția ioni cît este valența sa (numărul de coordinație este egal cu valența cationului).

Grupările rezultate sînt de formă triunghiulară sau tetraedrică avînd în vîrfuri ioni de oxid O^{2-}. Se cunosc combinații mezodesmice la borați, grupa BO_3, la silicați, grupa SiO_4, la germanați, grupa GeO_4.

Caracteristic acestor combinații este faptul că grupările BO_3, SiO_4, GeO_4 se pot combina în diverse moduri dînd naștere la structuri foarte variate: inele, cicluri, lanțuri etc.

În tabelul 4.2 se prezintă exemple de minerale mezodesmice.

Cristalele ionice posedă legături de natură electrostatică puternice, care necesită o mare energie pentru a le rupe. Punctele de topire sînt destul de înalte, de ordinul 1 000°C, iar cele de fierbere și mai înalte. Duritatea cristalelor ionice este cu atît mai mare cu cît ionii sînt mai apropiați și au valențe mai mari.

Combinațiile ionice se dizolvă în solvenți polari cu constanta dielectrică mare, ionii trecînd în soluție în stare solvatată.

Cristalele ionice posedă un moment dipol permanent puternic. Sînt dielectrice, nu conduc electricitatea, ionii sînt bine reținuți în rețea, exceptînd cazul cînd posedă structuri reticulare defecte. În stare topită conduc bine electricitatea, ionii devenind liberi. La fel în soluții apoase. Din punct de vedere optic sînt, în general, incolore și transparente.

Energia totală a unei rețele ionice formată din $2N$ ioni care se găsesc la distanța de echilibru R_0 se poate calcula cu relația:

$$U_{tot} = \frac{-N\alpha q^2}{R_0}\left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right)$$

Tabelul 4.2

Minerale mezodesmice. Exemple — tipuri de silicați

Raportul O/Si	Gruparea tetraedrilor [SiO_4]	Formula	Denumirea	Exemple
4	Tetraedri independenți, legați prin cationi diferiți de Si; ionii de oxid formează structură hexagonală	SiO_4^{4-}	Neosilicați	Olivina $(Mg, Fe)SiO_4$ și minerale din seria fenacitului, granați, zircon, titanit, aluminosilicați, topaz
3,5	Grupuri de 2 tetraedri legați printr-un oxigen comun	$Si_2O_7^{6-}$	Sorosilicați	Thorweitit $Sc_2Si_2O_7$, calamina $(OH)_2ZnSi_2O_7$
3 2,83 2,75	Cicluri de 3, 4 și 6 tetraedri legați prin două colțuri	$[SiO_3]_n^{m-}$ $2n=m$ $n=3, 4, 6$	Ciclosilicați	Bernitoit $(BaTiSi_3O_9)$, wollastonit $(Ca_3Si_3O_9)$, beril $Be_3Al_2Si_6O_{18}$
3	Lanțuri simple de tetraedri Lanțuri duble de tetraedri. Legăturile dintre lanțurile paralele încărcate negativ se fac prin cationi	$n=\infty$ $m=2$ $[Si_6O_{17}]_\infty^{10-}$ $[Si_4O_{11}]_\infty^{6-}$	Inosilicați	Piroxeni $[CaMg(SiO_3)_2]$, amfiboli $[Ca_2(Mg, Fe)_5OH(Si_4O_{11})_2]$, mulit $[Si_6Al_{18}O_{39}]$
2,5	Straturi de tetraedri legați prin 3 ioni comuni de oxigen, prezintă clivaj perfect	$[Si_4O_{10}]^{4-}$	Filosilicați	Caolinit $[Al_4(OH)_8Si_4O_{10}]$, talc $[Mg_2(Si_2O_5)_2 \cdot Mg(OH)_2]$, biotit, muscovit, mice casante, montmorillonit (complex argilos)
2	Rețea spațială de tetraedri	SiO_2	Tectosilicați	Cuarț SiO_2, feldspați

unde α este *constanta lui Madelung* [9], q — sarcina electrică a ionilor, iar ρ reprezintă un parametru empiric cu valoare $0,3—0,35 \cdot 10^{-8}$ cm, adică circa $0,1\ R_0$. Energia totală este dominată de primul termen denumit *energia Madelung*. Constanta lui *Madelung* are valori cuprinse între 1,6 și 1,76 pentru rețelele de tip NaCl sau 5,059 pentru rețelele tip CaF_2 etc.

Formulele de calcul mai exacte au propus Kapustinschi [10] și Fersman [11] (v. și cap. 3).

4.1.4. REȚELE ATOMICE. CRISTALE COVALENTE

În stare solidă, unele elemente sau combinații formează cristale cu rețea atomică. În nodurile rețelei cristaline se găsesc atomi legați între ei covalent. Din această cauză întregul cristal poate fi privit ca o moleculă uriașă.

De asemenea, legăturile covalente precis dirijate în spațiu dau rețelei un caracter puternic direcțional. Aceasta explică de ce cristalele de carbon, de siliciu, de germaniu, care au structura diamantului caracteristică pentru legătura covalentă, au rețeaua astfel aranjată încît patru atomi sînt vecini imediați, plasați în vîrfurile unui tetraedru regulat. Această aranjare conduce la o umplere slabă a spațiului, numai 34% din spațiul disponibil față de 74% în cazul în care ar fi o structură compactă cu $NC=12$.

Rețele atomice se mai întîlnesc la carbura de siliciu SiC, la sulfura de germaniu GeS_2 și la unii compuși ai căror electroni exteriori dau suma opt și sînt situate în tabelul periodic, în coloanele 1 și 7, 2 și 6, 3 și 5, spre exemplu AgI, ZnO, ZnS, CdS, HgS, AlP.

Aceste structuri obținute printr-o foarte puternică polarizare a anionului de către cation, astfel încît electronii anionului devin electroni de legătură covalentă și rețeaua ionică devine rețea covalentă, poartă numele de *structuri adamantine*.

Proprietățile mecanice ale cristalelor atomice nu diferă, în general, de cele ale cristalelor ionice, dar prezintă variații foarte mari de la o varietate la alta. Spre exemplu, diamantul are cea mai mare duritate și se topește la temperaturi de peste 6 000°C, în timp ce ZnS — blenda este moale și se descompune ușor la încălzire.

În general, însă, cristalele atomice tipice — diamant, siliciu, germaniu, carbură de siliciu etc. — au puncte de topire și fierbere foarte ridicate, densități foarte mari, nu conduc curentul electric nici în topituri, nu se dizolvă în nici un solvent decît cu reacție chimică. La cristalele formate din atomi cu electronegativități foarte diferite — AgI, ZnS, HgS etc. apar fenomene de polarizație care fac ca legătura să slăbească, iar proprietățile lor să fie inferioare celor constituite dintr-un singur fel de atomi.

Din punct de vedere optic se caracterizează prin luciu caracteristic, cele adamantine au unghiuri de refracție foarte mari și sînt colorate.

Energia de legătură din cristalele covalente se calculează ca și în moleculele covalente [12]. Contribuții notabile a adus D. Negoiu [13], stabilind că:

$$E=2(\alpha+\beta)$$

unde α este integrala-coulombiană (energia unui electron în cîmpul nucleului), iar β reprezintă integrala de rezonanță (energia unui electron în cîmpurile atomilor ce formează molecula).

4.1.5. REȚELE MOLECULARE

Majoritatea combinațiilor (mai ales a celor organice) au în nodurile rețelei cristaline molecule. Dintre elemente, doar sulful are rețea moleculară S_8. Între molecule există forțe, în general, foarte slabe. Din această cauză cristalele cu rețea moleculară vor avea puncte de topire joase și foarte joase și duritate mică. Conductibilitatea electrică este extrem de mică chiar în topituri sau în soluții apoase (în realitate aceste cristale sînt dielectrice). Tensiunea de vapori a cristalelor este mare. Forțele slabe de atracție dintre molecule fac ca și în stare solidă moleculele să părăsească cristalele și să treacă în stare de vapori. Din această cauză multe substanțe cristalizate cu rețea moleculară au mirosuri caracteristice. Se dizolvă ușor în solvenți nepolari, sînt transparente și diamagnetice.

Rețele moleculare prezintă unele combinații ale nemetalelor ca: H_2O, CO_2, NH_3, HCl, SF_6.

La elementele care se prezintă sub formă de molecule biatomice, forma moleculei se depărtează de sferă, astfel că nu mai sînt posibile aranjamente compacte. De aceea, halogenii cristalizează în sistem pătratic sau rombic, iar sulful cu o moleculă mai complexă, S_8, cristalizează în sistemul rombic și monoclinic.

Energia legăturilor tip van der Waals poate fi calculată cu relația *Lenard-Jones Ingham* [14]:

$$U_{tot}=4\varepsilon\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}$$

unde ε și σ sînt doi parametri constanți pentru un anumit sistem.

4.1.6. REȚELE METALICE

Datorită caracteristicilor legăturii metalice (v. cap. 3) cristalele metalice pot fi considerate molecule gigant. Spre deosebire de rețelele ionice sau covalente caracterizate prin compoziție stoechiometrică, la combinațiile intermetalice legea proporțiilor definite nu este totdeauna respectată. Atît structura cît și compoziția cristalelor metalice sînt determinate numai prin rapoarte geometrice. Forțele de legătură dintre particulele constitutive se exercită cu simetrie sferică în jurul lor și determină atomii să se strîngă în structuri compacte, cu numere de coordinație mari, chiar 12 (mai mari ca la cristalele ionice). Majoritatea metalelor se caracterizează prin structuri compacte, cu o simetrie foarte ridicată, cele obișnuite fiind:

— structura cubică compactă tip cupru, cu număr de coordinație 12 are drept paralelipiped elementar un cub cu fețe centrate *cfc* (fig. 4.18, *a*) și se întîlnește la Cu, Ag, Au, Ca, Sr, Al, La, Nb, Pb, γ—Fe, α—Co, Ni, Pd, Rh, Ir, Pt;

— structura hexagonal compactă *hc* tip magneziu, cu $NC=12$, cu paralelipiped elementar sub formă de prismă hexagonală cu bazele cen-

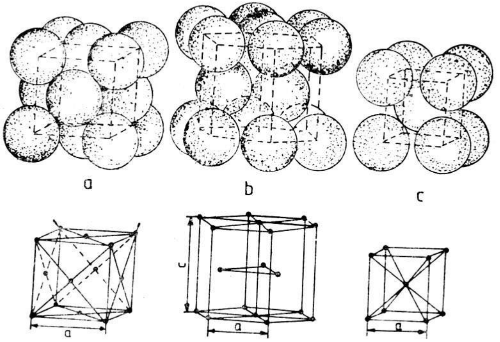


Fig. 4.18. Structura metalelor:
a — cubic compact tip cupru; *b* — hexagonal compact tip magneziu; *c* — cubic centrat intern tip wolfram.

trate și cu interior centrat la trei celule trigonale alternative (fig. 4.18, *b*) se întîlnește la Mg, Be, Tl, Ti, Zn, Hf, β—Cr, β—Co, Re, Ru, Os;

— structura cubică centrată intern *cci* tip wolfram, cu număr de coordinație opt (fig. 4.18, *c*) apare la Li, Na, K, Rb, Cs, V, Mo, Nb, α—Fe, δ—Fe.

Un număr redus de metale prezintă rețele mai puțin compacte: cadmiul (hexagonal), mercurul (romboedric), mangan, indiu, galiu (tetragonal cu fețe centrate) sau germaniul și staniul care cristalizează cu diamantul.

Metalele au proprietăți mecanice remarcabile datorită forțelor de legătură puternice care țin unite între ele particulele constitutive (v. cap. 3).

Energia de legătură a unui cristal metalic este mult mai mică decît a celor ionice sau covalente deoarece electronii colectivizați posedă o energie cinetică mult mai mică decît în interiorul atomilor liberi [15, 16]. Pentru distanța r_0 între molecule:

$$U=-\frac{A}{2r_0}-\frac{\alpha z^2 e^2 N}{r_0}$$

unde: N este numărul ionilor din rețea, α — constanta lui *Madelung* ($\sim 1{,}7$), Z — valența metalului, iar e — sarcina electronului. S-a propus o relație mai exactă care ține seama de toate componentele rețelei: energia de schimb cuantic, energia de corelație, potențialul efectiv și intrinsec etc. [17].

4.1.7. REȚELE STRATIFICATE. CRISTALE CU FORME INTERMEDIARE DE REȚELE

În afara celor patru forme de bază, mai există rețele intermediare, care prezintă mai multe forme de legături chimice între particule (heterodesmice), cum ar fi cazul rețelelor stratificate, rețelelor cu legături de hidrogen sau a rețelelor ionice cu ioni complecși ale silicaților etc.

Rețele stratificate ionice. La rețelele ionice care conțin cationi puternic electropozitivi și anioni cu electroni cu valență slab legați în învelișul electronic exterior, are loc o puternică polarizare a anionilor, ceea ce conduce la o stratificare a rețelei sub formă de pachete constituite dintr-un plan de cationi situat între două plane de anioni. În interiorul stratului anion—cation—anion particulele constitutive sînt legate ionic dar cu pronunțat procentaj de covalență. Între două straturi (pachete) legăturile sînt de tip *van der Waals*.

Exemplele cele mai importante sînt din grupa rețelelor izodesmice de tip AX_2 și a celor mezodesmice (silicați stratificați).

Dacă fluorul și oxigenul din compușii de tip AX_2 (v. rețelele ionice izodesmice) sînt înlocuiți cu alți anioni mai ușor polarizabili cum ar fi

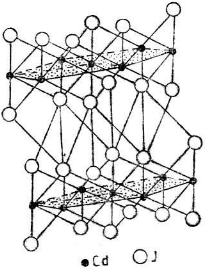


Fig. 4.19. Structura diiodurii de cadmiu.

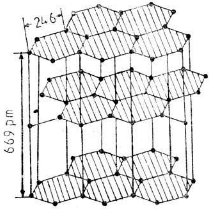


Fig. 4.20. Structura grafitului.

Cl, Br, I sau S, Se Te se obțin rețele ionice stratificate de diverse tipuri — $CdCl_2$, CoI_2, PbI_2. Cu cît cationul are cîmp electrostatic mai puternic și anionul este mai mare, cu atît stratificarea este mai evidentă.

În figurile 4.19 și 4.20 se prezintă structura CdI_2 și a grafitului.

Silicați cu rețele stratificate. Structura silicaților este caracterizată de doi factori. Primul este existența tetraedrilor de SiO_4^{4-} prezenți în orice silicat și care se repetă ca un motiv fundamental formînd scheletul întregii rețele a silicaților.

Raportul dintre raza anionului de oxigen R_O=132 pm și cea a siliciului R_{Si}=39 pm, determină coordinația tetraedrică. Distanța Si—O este de 170 pm, iar cea O—O de 260 pm. Dimensiunile și forma tetraedrilor de SiO_4 sînt constante, oricare ar fi structura silicatului. Întotdeauna siliciul se găsește în centrul tetraedrului, iar oxigenul în vîrfuri.

Al doilea factor important este modul în care tetraedrii se leagă între ei și anume întotdeauna prin vîrfurile tetraedrilor, deci prin intermediul atomilor de oxigen și nu pot avea niciodată muchii sau fețe comune. Această particularitate permite să se stabilească cele mai complexe structuri ale silicaților pe baza unor considerații electrostatice.

În figura 4.21 se prezintă clasificarea silicaților după modul de legare al tetraedrilor între ei, și rețelele acestora.

De multe ori între planele de tetraedri de silice se situează strate de $Mg(OH)_2$ sau $Al(OH)_3$ care umplu golurile dintre plane, constituind totodată o legătură între ele.

În cazul talcului, legătura dintre două straturi și Si_2O se face prin $Mg(OH)_2$, iar la mică stratele Si_2O prezintă două fețe: fața *A* cu ionii de oxigen în vîrfurile tetraedrelor și fața *B* cu ionii de O la bază. Straturile se succed astfel încît își arată mereu aceeași față *ABBA*, *ABBA* etc. Pe fețele *A*, între ionii de O se intercalează ionii OH^-, formîndu-se straturi compacte prin intermediul ionilor mici de Al (sau Fe). În golurile hexagonale ale planelor *B* se intercalează ioni K^+ mari, ceea ce face ca distanța dintre plane să crească. Toți acești silicați, la care moleculele de $Mg(OH)_2$ sau $Al(OH)_3$ umplu spațiile dintre plane, au duritate mică și tendință puternică de clivaj, deoarece legătura între straturi se realizează prin forțe slabe *van der Waals*.

Rețelele cu legături de hidrogen se explică prin intervenția unor forțe ionice, care în cazul apei spre exemplu, reprezintă circa 39% din forța ionică ce ar trebui să existe între O și H. În rețeaua apei solide (a gheții) fiecare moleculă de H_2O este înconjurată tetraedric de alte 4 molecule H_2O, învecinîndu-se prin atomii de oxigen și întreaga rețea este legată prin legături de hidrogen nesimetrice. Distanța O—H . . . O este de 270 pm la 100°K și atomii H sînt situați la 101 pm respectiv la 174 pm de atomii de oxigen (fig. 4.22).

Dintre mineralele care posedă legături de hidrogen, mai important este gipsul ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) prezentat în figura 4.23.

Gipsul posedă o structură în straturi unite între ele prin legături de hidrogen care exercită legătura între moleculele de apă și oxoionii respectivi. Clivajul gipsului se explică tocmai prin ruperea legăturilor de hidrogen.

Rețele covalent-metalice. Există unele sulfuri și oxizi cu rețele heterodesmice cum ar fi galena — PbS, pirita — FeS_2, molibdenita — MoS_2 sau Cu_2O, Ag_2O, PbO care au un caracter de tranziție între rețelele co-

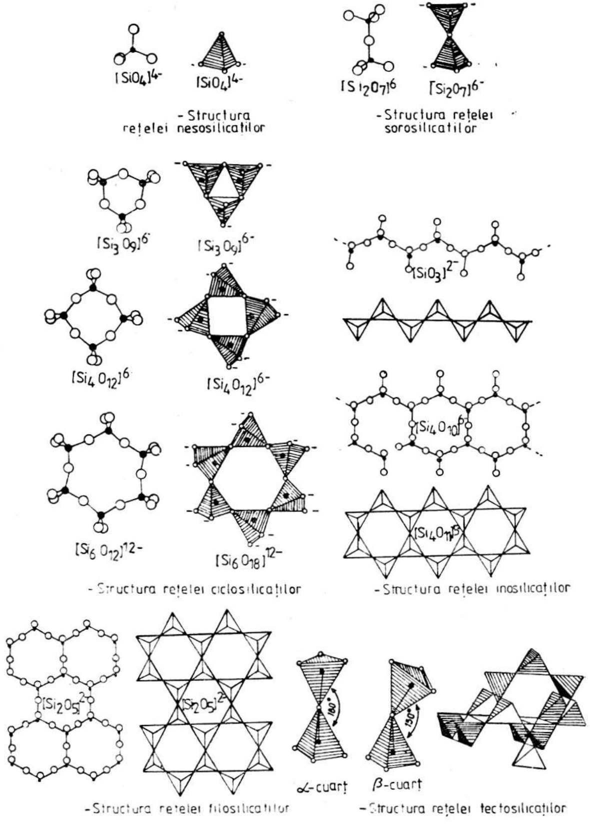


Fig. 4.21. Structura silicaţilor.

valente și cele metalice, prezentînd luciu metalic, conductibilitate electrică etc. Astfel, rețeaua galenei—PbS este asemănătoare cu cea a NaCl, dar legăturile PbS sînt covalente, fiecare atom de Pb fiind înconjurat de 6 atomi de sulf. Din cauza polarizației apar fenomene de rezonanță între

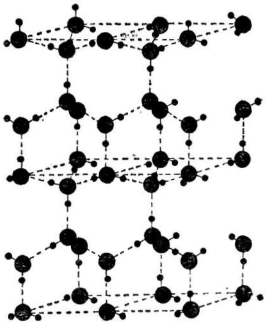


Fig. 4.22. Rețeaua moleculară a apei.

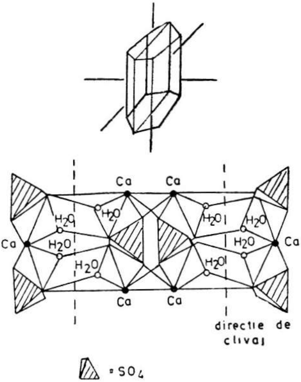


Fig. 4.23. Structura gipsului.

electronii celor două elemente componente, ceea ce determină caracterul semiconductor al galenei (fig. 4.24).

Rețeaua piritei FeS_2 este caracteristică pentru sulfurile metalelor cu raze atomice mici, puternic ionizate, în rețeaua cărora intră sulful ca moleculă (fig. 4.25). Rețeaua este, de asemenea, asemănătoare cu cea a NaCl, fiind formată din două cuburi cu fețe centrate legate între ele la jumătatea cubului elementar, unul din atomi de Fe și altul de moleculele de S_2 așezate paralel. Prin *analiza Fourier* s-a pus în evidență caracterul covalent al legăturii între atomi. Caracterul parțial metalic este evidențiat prin luciul metalic puternic și conductibilitate electrică relativ mare. Alte minerale care posedă structura piritei sînt haueritul (MnS_2) și sperrylitul ($PtAs_2$).

Structura molibdenitului — MoS_2, care apare la sulfurile metalelor cu atomi mari, se caracterizează printr-o puternică stratificație. Rețeaua, de forma hexagonală, este formată din plane de atomi de molibden cuprinse între două plane de atomi de sulf (fig. 4.26).

În celula hexagonală fiecare atom de molibden este înconjurat de 6 atomi de sulf la colțurile unei prisme trigonale. Legăturile între atomii unui strat sînt covalente, astfel că stratul poate fi considerat o moleculă mare. Între strate legăturile sînt metalice. Structura stratificată explică

clivajul perfect al cristalelor și proprietățile excelente de lubrifiant ale MoS_2. Identic cristalizează tungstitul (WS_2).

Structura stibinei (Sb_2S_3) constă din catene duble de atomi de Sb și S paralele cu axa cristalografică C. În planul a—b atomii de sulf și stibiu sînt legați covalent, distanța fiind de 250 pm, în timp ce legăturile

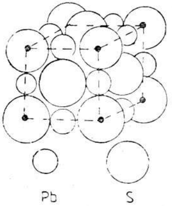


Fig. 4.24. Structura galenei.

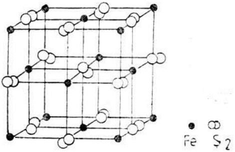


Fig. 4.25. Structura piritei.

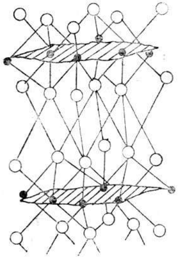


Fig. 4.26. Structura molibdenitului.

din catenele duble sînt tot covalente dar mai lungi, distanța fiind de 320 pm, și prezintă fenomene de rezonanță cu tendință metalică.

Izomorfism. Proprietatea substanțelor de a cristaliza în forme cristaline identice se numește *izomorfism*. Substanțele izomorfe cristalizează în același tip de rețea.

Izomorfismul a fost descoperit de către Mitscherlich, studiind fosfații și arsenații. Cel mai sigur mijloc de a dovedi izomorfismul a două substanțe este acela de a constata dacă se pot forma cristale mixte în orice proporție, deci dacă la cristalizare, particulele se vor putea substitui în mod nelimitat una pe alta. Un exemplu aproape ideal îl prezintă KCl și KBr. Alaunii sînt izomorfi între ei (cristalizează în sistemul cubic), iar vitriolii (sulfații) cristalizează în sistemul monoclinic. Sînt izomorfe și sărurile $BaSO_4$, $KMnO_4$, KBF_4 care nu sînt înrudite chimic, dar la care dimensiunile ionilor sînt apropiate. Rezultă de aici să dimensiunea ionului este incomparabil mai importantă decît natura acestuia. Spre exemplu ionii Cl^- și Br^- au raze ionice apropiate, 181 pm și 190 pm. Unele substanțe ionice cristalizează în proporție de 1 mol la un mol fără să dea naștere la cristale mixte. Acestea se numesc *săruri duble*. Un exemplu în acest sens îl constituie dolomitul — un carbonat dublu de Ca și Mg cu compoziția $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. În cristalele dolomitului ionii Mg^{2+} și Ca^{2+} nu se substituie reciproc la întîmplare, ci sînt situați în planuri distincte.

Polimorfism. Proprietatea unei substanțe de a cristaliza în două sau mai multe forme cristaline, cu rețele diferite se numește *polimorfism*. Formele polimorfe se transformă una în alta cînd variază temperatura.

Dacă transformarea este ireversibilă, ea se mai numește și *monotropă* și se produce atunci cînd una din forme este mai stabilă decît celelalte la orice temperatură.

Spre exemplu, diamantul încălzit în absența aerului trece în grafit, procesul invers nemaiavînd loc. Rezultă că diamantul este o formă metastabilă de cristalizare a carbonului, iar grafitul forma stabilă. Sulfura de mercur cristalizează în 4 forme cristaline, cea mai stabilă fiind cinabrul de culoare roșie. Dar la precipitarea cu H_2S se obține mai întîi sulfura de mercur neagră, care este metastabilă. Abia la temperatură înaltă aceasta trece în cinabru.

Transformările reversibile a unei forme cristaline în alta se numesc *transformări enantiotrope* și se întîlnesc la substanțele care cristalizează în mai multe forme cristaline, fiecare formă fiind stabilă într-un anumit domeniu de temperatură. Trecerea reversibilă a unei forme în alta are loc la temperatură fixă numită *punct de transformare polimorfă*. Spre exemplu NH_4NO_3 cristalizează în 5 forme cristaline cu 4 puncte de transformare polimorfă:

$$\text{hexagonal} \overset{-16^\circ}{\rightleftharpoons} \underset{\text{bipiramidal}}{\text{rombic}} \overset{34^\circ}{\rightleftharpoons} \text{rombic} \overset{85^\circ}{\rightleftharpoons} \text{pătratic} \overset{125^\circ}{\rightleftharpoons} \text{cubic.}$$

Studiul polimorfismului se realizează, de obicei, prin variația temperaturii. Studii extensive întreprinse în ultimul timp indică o mare influență a presiunii asupra formelor polimorfe. Anumite elemente sau compuși — printre care și apa — suportă modificări structurale la mari presiuni, iar aceste modificări conduc la discontinuități în proprietăți cum ar fi în rezistivitate sau conductibilitate.

În anul 1970 a fost creat un aparat (tetrahedral anvil) care studiază cristalele cu ajutorul razelor X sau a difracției cu neutroni, atunci cînd compusul se găsește sub efectul presiunii.

De notat că prin reducerea presiunii corpul nu își modifică structura obținută la mari presiuni, deci enantiotropia întîlnită la schimbarea temperaturii nu are perfectă corespondență în cazul presiunii. Această nereversibilitate a modificărilor polimorfe s-ar putea datora probabil faptului că energia de activare necesară proceselor ce implică o rearanjare a atomilor este de importanță mai mare ca diferența dintre energiile de rețea ale celor două forme cristaline.

4.2. CRISTALE REALE

4.2.1. DEFECTELE REȚELELOR CRISTALINE

În natură numai în mod excepțional rețelele cristaline au structuri perfecte. În majoritatea cazurilor se constată abateri de la organizarea periodică perfectă, abateri care se numesc *defecte* sau *imperfecțiuni*.

Defectele pot fi de diverse tipuri [18]:

a) termale, cauzate de deplasări temporare ale atomilor de la poziția lor datorită agitației termice;

b) cristalografice sau de structură, care reprezintă abateri stabile ale atomilor de la poziția normală și cauzate de atomi străini în structură;

c) electronice, datorite modificării distribuției sarcinilor electrice în cristale;

d) asociații de defecte (imperfecțiuni perfecte).

Defectele cristalografice (sau de structură) studiate mai întîi la metale se pot clasifica în: zerodimensionale sau punctuale, unidimensionale, bidimensionale, tridimensionale [19].

Defectele zerodimensionale cele mai importante sînt:

— *defectele geometrice* produse de dislocările atomilor din nodurile rețelei, care duc la formarea de rețele cu noduri neocupate de ionii metalici — *defect de tip Schottky* [20] (fig. 4.27) sau la rețelele cu ionii de același fel cu ai mineralului de bază, dar rămas între rețele, pe care le deformează — *defect tip Frenkel* [21] (fig. 4.28);

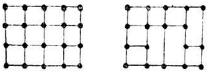


Fig. 4.27. Defect tip *Schottky.*

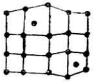


Fig. 4.28. Defect tip *Frenkel.*

— *defectele chimice,* caracterizate prin neregularități de ocupare cu atomi străini a rețelelor de bază cum sînt rețelele de noduri ocupate cu ioni străini și rețele cu ioni străini intercalați între planurile reticulare (fig. 4.29).

Dacă razele ionice ale particulelor străine sînt mai mari ca cele ale ionilor de bază, se poate produce și o deformare a rețelei.

Defectele unidimensionale sînt dislocațiile [22], care constau dintr-o configurație diferită de aceea ideală a atomilor din vecinătatea unei curbe închise sau limitate de fețele cristalului (linie de dislocație). Dislocațiile pot fi de tip *pană, de margine* sau de tip *elice* (fig. 4.30).

Dislocațiile tip pană pot fi considerate ca provenind printr-o mișcare de translație a unei părți din rețeaua cristalină, mărimea translației fiind definită de vectorul *Bürgers b.* Acest vector numit și *vector de alunecare* este o linie imaginară din cristal care parcurge un spațiu dintre două particule, întîi spre dreapta, apoi în sus, spre stînga și în jos. La un cristal ideal vectorul *Bürgers* se închide. Prezența dislocațiilor conduce la o deschidere a vectorului *Bürgers.*

Dislocațiile de margine au linia de dislocație terminată pe fețele cristalului, perpendiculară pe vectorul *Bürgers.* În cazul în care linia de dislocație este o dreaptă paralelă cu vectorul *Bürgers,* dislocația este de tip elice (sau în șurub) și se notează cu semnul S sau Ƨ, după cum spirala este spre stînga sau spre dreapta.

Dislocațiile din cristale sînt de cele mai multe ori foarte mobile, se pot deplasa cu ușurință producînd cu această ocazie deformarea plastică a cristalelor. Tensiunea necesară pentru deplasarea dislocațiilor este foarte mică. Numărul mare de dislocații dintr-un cristal și orientarea lor diferită conduce la o rețea tridimensională de dislocații. În figura 4.30 se prezintă o astfel de rețea la un cristal de clorură de sodiu mărit de 600 ori; dislocațiile din cristale deformează elastic rețeaua cristalină, în jurul fiecărei dislocații formîndu-se un cîmp de tensiuni. Ele se formează în timpul solidificării cristalelor. Densitatea dislocațiilor obținută prin

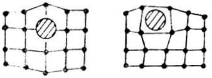


Fig. 4.29. Defecte chimice de substituție (stînga) și de interstiție (dreapta).

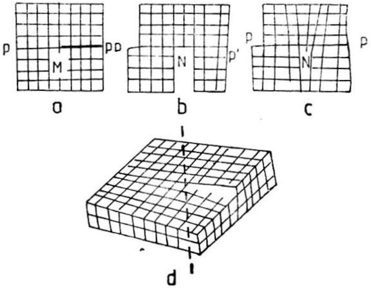


Fig. 4.30. Tipuri de dislocații: *a* — linia de dislocație; *b* — tip pană; *c* — de margine; *d* — tip elice.

solidificare de ordinul a 10^8—10^{12} m^{-2} (de același ordin de mărime cu cea din metalele recoapte) poate fi mult mărită ulterior, prin prelucrări mecanice sau termice ajungînd la 10^{16} m^{-2}.

Defectele bidimensionale sînt acelea care apar la suprafețele de separare ale cristalelor. În această categorie pot fi incluse: structura în mozaic, microfisurile și suprafețele de separare între cristalite.

— *Structura în mozaic* [23]. Microcristalele sînt formate din blocuri compuse din cîteva sute de mii de elemente de rețea, dispuse într-un aranjament geometric regulat. Aceste blocuri sînt deplasate unul față de altul cu unghiuri de cîteva secunde sau minute, ceea ce face ca să nu se îmbine perfect între ele, formîndu-se astfel, în interiorul cristalului microscopic, suprafețe interioare submicroscopice. Cauzele structurii în mozaic nu sînt încă lămurite. Structura în mozaic explică anumite fenomene ca deformarea plastică a metalelor, ecranizarea care însoțește oboseala la șocuri termice, rezistența mecanică precum și o serie de fenomene superficiale.

— *Suprafețele de separare* între cristalite reprezintă o zonă în care rețeaua cristalină prezintă o deformație, care este cu atît mai importantă cu cît axele cristalelor vecine sînt mai înclinate.

Deformația se manifestă prin apariția, în zonele de delimitare a cristalelor, a unui număr mare de goluri în rețea și a creșterii energiei la limita dintre zone. De exemplu, limitele dintre grăunții de cupru au o energie de 0,6 $J \cdot m^{-2}$. Datorită numărului mare de goluri, cristalele din

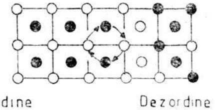


Fig. 4.31. Fenomene de „ordine-dezordine".

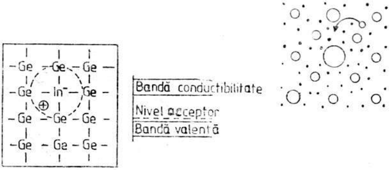


Fig. 4.32. Defecte electronice „centru-acceptor".

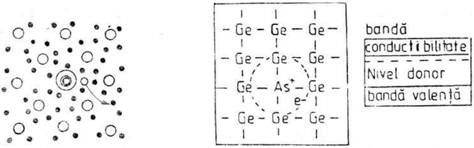


Fig. 4.33. Defecte electronice „centru-donor".

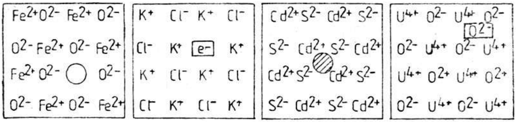


Fig. 4.34. Defecte electronice nestoechiometrice.

zona de delimitare capătă un oarecare caracter amorf, ceea ce-i conferă o reactivitate chimică sporită față de restul rețelei. Limitele dintre grăunți servesc ca locuri preferate pentru reacțiile în fază solidă, precipitări,

transformări de fază și manifestă o influență pronunțată asupra proprietăților mecanice, electrice sau magnetice.

Defectele tridimensionale se produc datorită apariției unor soluții solide de penetrație sau de substituție, precum și de tranzițiile de tip ordine-dezordine.

— *Soluțiile solide* apar în corpurile cristaline datorită unor tensiuni interne în zonele respective.

— *Fenomenele de ordine-dezordine* se produc prin difuzia circulară a particulelor rețelelor cristaline [24], cînd rotația are loc în interiorul grupărilor coplanare de atomi care formează cercuri închise (fig. 4.31).

Defectele de sarcini electrice se produc ca un rezultat al interacțiunii dintre defectele geometrice și cele electronice.

Cînd un atom interstițial sau un atom străin din nodurile rețelei capturează unul sau mai mulți electroni, se formează un centru încărcat negativ (acceptor de electroni, fig. 4.32).

Pe de altă parte, cînd se îndepărtează un electron dintr-un defect punctiform, acesta formează un centru donor (fig. 4.33).

Electronii și golurile de electroni pot interacționa cu vacanțele din rețea, formînd centre colorate care constau din vacanțe cu electroni sau goluri cvasilibere (fig. 4.34).

Electronii sau golurile pozitive pot avea „stări de legătură“ și cu defectele liniare sau cele bidimensionale.

4.2.2. RELAȚII ÎNTRE STRUCTURA REALĂ ȘI PROPRIETĂȚILE CRISTALELOR

Studiul defectelor permite nu numai explicarea comportării cristalelor în diferite procese, dar se permite totodată provocarea defectelor prin tratamente adecvate, atunci cînd defectele conferă proprietăți ce-și găsesc aplicații practice importante.

În tabelul 4.3 sînt redate relațiile între defectele de rețea și efectele pe care acestea le produc asupra unor proprietăți.

Defectele geometrice sau chimice cauzează o serie de imperfecțiuni optice, mecanice sau electrice în cristale. Multe fenomene sînt influențate direct, nu atît de natura și proprietățile cristalului ideal, cît de defectele punctuale ale acestui cristal.

Defectele unidimensionale ca și cele bidimensionale, modificînd puternic proprietățile sensibile la imperfecțiuni de structură, joacă un rol deosebit de important în desfășurarea unor procese de tratament a mineralelor, de realizare a concentratelor de minereuri bazate pe aceste proprietăți. În ultima perioadă s-au propus diferite metode pentru provocarea artificială a acestor defecte [25]. Dintre acestea se pot enumera metodele:

— mecanice — sfărîmare, ciocnire, fricțiune de suprafețe diferite;

— acustice — prin utilizarea ultrasunetelor;

— termice — încălzire pînă la temperatura de distrugere parțială a rețelei sau prin încălzire și răcire bruscă;

Tabelul 4.3

Relații între defectele de rețea și proprietățile unor cristale

Defecte de rețea	Proprietăți	Efecte
Goluri, atomi interstițiali, perechi de goluri și impurități atomice	legate de deplasarea atomilor	Autodifuzia și difuzia impurităților atomice
Defecte de sarcină în atomi	idem	Conductibilitate ionică, forțe termoionice
Deplasarea defectelor de sarcină în atomi; rearanjarea dipolilor	idem	Pierderi dielectrice
Goluri, impurități atomice defecte de sarcină în atomi	idem	Sorbție de suprafață
Defecte de atomi cu spini neîmperecheați	magnetice	Susceptibilitate magnetică
Goluri „perechi" de impurități atomice	idem	Anizotropie magnetică
Defecte de atomi (tipul și valența atomilor, nivelul de energie (centri colorați)	optice în spectrul vizibil	Absorbție optică
Centrul de anizotropie	idem	Dicroismul absorbției optice
Defecte de atomi, tip nivel de energie	idem	Fluorescență (polarizare spectrală)
Eliberarea electronilor și a golurilor din defectele atomice	idem	Stimulare optică, fosforescență
Diferite tipuri de tranziție a electronilor	emisia	Radiații de energie joasă a electronilor
Eliberarea electronilor și golurilor din defectele atomice	idem	Curbe de scintilație
Dislocații	mecanice	Deformații plastice
Interacțiuni ale dislocațiilor între ele și cu alte defecte	idem	Puncte de rupere
Schimbarea valenței atomilor în nodurile rețelelor; prezența de impurități atomice; gradul de ordonare a structurii	chimice	Solubilitate
Defecte de atomi care produc o schimbare în parametrii rețelei sau schimbarea gradului de ordonare a atomilor	densitatea	Schimbarea în valoare absolută a densității sau a coeficientului de dilatare
Formarea de defecte atomice	termice	Dependența capacității calorice de temperatură

— chimice — prin îndepărtarea sau dizolvarea impurităților sau a defectelor de suprafață, prin tratarea cu substanțe care se fixează în internoduri sau înlocuiesc particulele din rețea, ca și cu oxidanți sau reducători ce modifică starea de oxidare;

— radiochimice — care elimină atomii din rețea prin bombardare, creează vacanțe în nodurile rețelei cristaline sau dau naștere la nuclee noi prin fisiune.

4.3. REACȚII ÎN FAZĂ SOLIDĂ

În sensul strict al cuvîntului, *reacțiile în fază solidă* sînt acele reacții în care reactanții (doi sau mai mulți) se găsesc sub formă de compuși solizi la temperatura de reacție. Într-un sens mai larg se pot include în această categorie și transformările la care participă un singur reactant solid; o exemplificare a acestor reacții o prezintă tabelul 4.4.

Tabelul 4.4

Exemple de reacții în fază solidă

Denumirea transformării	Exemple
Un reactant solid	
Transformare de fază:	
— reversibilă (enantiotropă)	α-cuarț $\xrightleftharpoons{575°C}$ β-cuarț
— ireversibilă (monotropă)	fosfor alb $\xrightarrow[\text{în absența aerului}]{400°C}$ fosfor roșu
— reacție de disociere:	
— termică	$CaCO_3 \xrightarrow{1\,000°C} CaO + CO_2$
— fotochimică	$AgBr \xrightarrow{h\nu} Ag + Br$
deshidratarea alumosilicaților	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_3 \xrightarrow{450°C} Al_4Si_4O_{10}O_4 + 4H_2O$ (caolinit → caolin)
Doi reactanți solizi	
— formarea spinelului	$MgO + Al_2O_3 \rightarrow MgO \cdot Al_2O_3$ (spinel)
— formarea titanaților	$TiO_2 + NiO \rightarrow NiO \cdot TiO_2$
— reacții de dublu schimb	$PbCl_2 + 2AgI \rightarrow PbI_2 + 2AgCl$

Reacțiile în fază solidă se disting printr-o serie de caracteristici care le deosebesc de celelalte reacții. Astfel, la reacția dintre două solide în stare pulverulentă se constată o dependență a vitezei de reacție de dimensiunea particulei, iar formarea unei noi rețele cristaline reclamă viteze mari de difuzie. De amintit că constantele de difuzie în substanțele solide sînt cu cîteva ordine de mărime mai mici ca în lichide sau gaze. În condiții normale, constantele de difuzie la gaze sînt de aproximativ 10^{-2} la lichide, de circa 10^{-5}, iar la solide de minimum 10^{-12} $cm^2 \cdot s^{-1}$.

Determinante pentru aceste reacţii sînt temperaturile înalte, prezenţa unor defecte în reţeaua cristalină a reactanţilor, creşterea difuziei superficiale, ca şi transferul chimic de masă. De o mare importanţă sînt mecanismele de schimbare a poziţiei particulelor reactanţilor prin lacunele din reţeaua cristalină, deoarece schimbul direct dintre două particule de reactanţi aparţinînd a două reţele ideale este foarte improbabil din punct de vedere energetic.

Modelul de mecanism propus pentru reacţiile în fază solidă, acela de schimbare a poziţiei particulelor prin intermediul golurilor din reţea, este aplicabil cristalelor ionice mixte $AgBr$-$CdBr_2$ ca şi cristalelor ionice ternare (la constituirea cărora participă 3 ioni diferiţi) cum ar fi feritele, spinelii sau titanaţii. Prin acest model se poate stabili o dependenţă a activităţii termodinamice a substanţei respective de *concentraţia în goluri de reţea* şi invers.

4.3.1. TRANSFERUL DE MASĂ

Desfăşurarea unei reacţii în fază solidă presupune schimbul de particule între reactanţi, dar cum particulele sînt în reţea cristalină, acest proces de schimb trebuie să se realizeze printr-un transfer de masă, care poate decurge prin *difuzie internă* (de volum), *difuzie superficială,* sau *transport prin intermediul fazei gazoase.*

4.3.1.1. **Difuzia internă (de volum)** este legată de existenţa golurilor în reţeaua cristalină şi de mobilitatea particulelor componente ale reţelei. Factorul hotărîtor pentru producerea reacţiei o reprezintă forţele motrice ale transferului de masă şi anume atingerea de sisteme cu entalpia liberă minimă.

Difuzia internă se manifestă prin: difuzie izotermă, termodifuzie şi transport electrolitic. Difuzia izotermă intervine cînd între două sau mai multe componente ale sistemului există un gradient de activitate, în timp ce gradientul de temperatură va favoriza termodifuzia particulelor componente ale reţelei. Transferul electrolitic are loc sub influenţa unui cîmp electric şi el se realizează în cristalele ionice sau în metale, conducînd particulele în direcţii precizate de sarcina lor. În acest caz se poate discuta şi despre un transfer de sercină.

4.3.1.2. **Difuzia superficială.** Atomii (sau moleculele) adsorbiţi la suprafaţa corpurilor solide nu sînt întotdeauna legaţi puternic, ficşi în reţea. S-a constatat, în multe cazuri, cum ar fi în creşterea cristalelor în cataliza heterogenă sau în reacţiile dintre solide cu vapori de metal, că particulele adsorbite la suprafaţa solidelor sînt relativ libere şi prin aceasta ele pot contribui la un transport de masă. Comparativ cu constantele stabilite pentru difuzia internă, la difuzia superficială constantele sînt mult mai mari, ele atingînd valorile caracteristice pentru lichide sau pentru topituri. Spre exemplificare s-a ales descompunerea termică a VI_3 după ecuaţia

$$\underset{\text{solid}}{VI_3} \rightarrow \underset{\text{solid}}{VI_2} + \underset{\text{gaz}}{1/2 I_2}$$

În argon, la presiune de 1 atm, reacţia decurge la temperatură sensibil mai scăzută decît în vacuum, după cum se poate constata din alura curbelor experimentale redate în figura 4.35.

Pentru a explica acest rezultat, aparent surprinzător, se presupun două drumuri pentru reacţia de descompunere a VI_3 şi anume:

a) iodul se formează în interiorul cristalelor de VI_3. La suprafaţa VI_3 se va forma curînd o fază saturată în VI_2. Germenii de cristalizare a VI_2 odată formaţi vor creşte prin difuzie internă (de volum);

b) iodul se formează la suprafaţa cristalului de VI_3 la fel cu germenii din topitura de VI_2, care vor creşte prin difuzia într-un film superficial, ca un fel de „fază lichidă“.

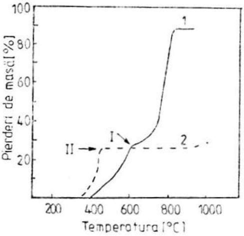


Fig. 4.35. Descompunerea termică a VI_3:

1 — sub vid $< 10^{-3}$ mm Hg; 2 — sub 1 atm de argon; *I* şi *II* — descompunerea totală a triiodurii.

Prin modificarea condiţiilor de reacţie sub vid sau sub atmosferă de argon se poate influenţa după dorinţă compoziţia filmului de la suprafaţa cristalului şi prin aceasta să se modifice mecanismul de descompunere. Prezenţa argonului conduce la stabilirea unei anumite presiuni parţiale de iod la suprafaţa cristalului, care are drept consecinţă o creştere a concentraţiei de iod în filmul superficial. Prin aceasta devine posibil un transport de vanadiu prin filmul adsorbit, transport care conduce la formarea reţelei de VI_2 şi care, deci, reprezintă etapa determinantă de viteză, deoarece structurile cristaline ale VI_3 şi VI_2 sînt asemănătoare şi formarea germenilor nu este inhibată. Sub vacuum filmul adsorbit nu se mai poate forma, deci mecanismul (*b*) nu mai poate avea loc şi reordonarea particulelor de iod şi VI_2 va avea loc doar atunci cînd difuzia internă a componentelor reţelei va fi suficient de mare. Această difuzie reclamă o energie de activare sensibil mai mare ca difuzia de suprafaţă şi pentru a fi atinsă este nevoie de temperaturi mai ridicate.

Difuzia superficială are mare importanţă tehnică. Ea este aceea care provoacă procesele de recristalizare în sitele de platină utilizate drept catalizator la oxidarea amoniacului (v. şi grupa V A). În condiţiile de oxidare:

$$2NH_3 + 2^1/_2\,O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O$$

se formează dioxidul de platină, PtO_2, gazos:

$$Pt + O_2 \rightarrow \underset{(gaz)}{PtO_2}$$

$$Pt + 2NO \rightarrow \underset{(gaz)}{PtO_2} + N_2$$

Se apreciază că PtO_2 gaz este intermediarul care explică volatilizarea platinei solide, constatată experimental. S-ar putea presupune că PtO_2 se

disociază în Pt și O_2 chiar la suprafața firului de platină (reacția inversă), dar acest proces este total improbabil deoarece viteza gazului NH_3+O_2 este foarte mare și timpul de contact cu catalizatorul extrem de mic, astfel încît particulele de PtO_2 gaz sînt îndepărtate din sistem o dată cu gazele. Pe măsură ce crește timpul de folosire a catalizatorului de platină, se constată o progresare continuă a recristalizării acesteia (arătată și în fig. 4.36), iar acest proces este probabil legat de formarea unui film superficial de oxigen, de transportul PtO_2 prin film și de descompunerea superficială a PtO_2 în Pt și O_2.

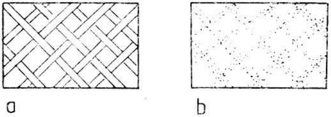


Fig. 4.36. Recristalizarea rețelei catalizatorului de platină:
a — la începutul reacției; *b* — după o activitate de multe mii de ore.

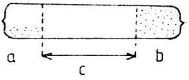


Fig. 4.37. Transfer chimic al Fe_2O_3 prin faza gazoasă:
a — reactant Fe_2O_3 la 1 000°C; *b* — produsul transferat, Fe_2O_3, la 800°C; *c* — interval de transfer.

4.3.1.3. **Transfer de masă prin faza gazoasă.** Exemplul prezentat, de volatilizare a platinei în atmosferă de oxigen, se încadrează în reacțiile chimice cu transfer de masă. În general, se înțeleg prin aceasta reacțiile prin care un reactant solid sau lichid A reacționează cu un gaz B pentru a forma produși gazoși C. Produșii de reacție C reacționează într-un alt punct al sistemului cu reformarea lui A

$$\underset{\text{solid, lichid}}{nA}+\underset{\text{gaz}}{mB}\ldots \rightleftharpoons \underset{\text{gaz}}{xC}+\ldots$$

Prin această reacție se realizează un transport de masă prin faza gazoasă. Un exemplu îl constituie reacția:

$$Fe_2O_3+6HCl \rightleftharpoons 2FeCl_3+3H_2O$$

Se poate conduce această reacție într-un tub de reacție închis, fiecare capăt al tubului găsindu-se la o altă temperatură, 800° și 1 000°C. Reactantul Fe_2O_3 ce se găsește la 1 000° se consumă și se redepune la capătul tubului cu temperatura de 800° (fig. 4.37).

Transferul de masă se poate desfășura în trei etape:

a) reacția dintre faza gazoasă și reactantul solid la o anumită temperatură, T_2;

b) transportul de masă prin faza gazoasă;

c) reacția inversă dintre faza gazoasă și produsul solid depus, la o altă temperatură T_1.

În etapele *a* și *c* echilibrele se instalează repede (temperatura favorizînd aceasta), astfel încît etapa determinantă de viteză este reprezentată de transferul de masă prin faza gazoasă. Ținînd seama că mișcarea ga-

zului se realizează în tub închis, aceasta se poate efectua prin convecție sau difuzie. La presiuni în tub de aproximativ 10^{-3}—3 at predomină difuzia, la presiuni mai mari începe să predomine convecția.

Urmărind legătura dintre efectul transferului și mărimile termodinamice ale reacției tip $Ni_{(s)}+I_{2(g)} \rightleftharpoons NiI_2$, se constată că la temperaturi suficient de ridicate și la presiuni nu prea mici, difuzia prin faza gazoasă decide viteza de transfer a solidului. Păstrarea constantă a condițiilor de reacție, lungimea și diametrul tubului de transfer, durata experienței conduc la constatarea că eficacitatea reacției de transfer este decisă de coeficientul de difuzie și de diferența dintre presiunile parțiale ale reactantului și produsului solid ΔP. Deoarece coeficienții de difuzie pentru multe perechi de gaze nu se diferențiază prea mult între ei, rezultă că în majoritatea reacțiilor este suficient să se ia în considerare ΔP. între cele două capete ale tubului. Aceste mărimi se pot utiliza drept măsură relativă a efectului de transfer. Figura 4.38 prezintă mărimile $\Delta P = P_2 - P_1$ și entalpiile molare de formare ΔH_f în condiții standard, pentru valori constante ale entropiilor de formare. S-au notat cu P_2 și P_1 presiunile parțiale ale gazului B în recipientul de reacție (v. și fig. 4.38). Din alura curbelor se pot deduce unele reguli general valabile:

a) Direcția de transport este decisă de semnul ΔH_f. La reacții exoterme se realizează un transfer de solid de la temperaturi mai scăzute la temperaturi mai ridicate ($T_1 \longrightarrow T_2$). De exemplu în figura 4.37 partea stîngă a curbelor α, β și γ, prezintă efecte descrescătoare.

Reacțiile endoterme vor realiza transferul în direcția opusă, deci de la $T_2 \longrightarrow T_1$; spre exemplu partea dreaptă a curbelor α pînă la ε, efect crescător.

b) La valori ΔS_f diferite de zero, există doar o singură valoare ΔH_f pentru care se poate constata un transfer maximal de solid (exemple α, γ, δ și ε).

La valori $\Delta S_f = 0$, apar valori ΔH_f egale atît pozitive cît și negative (cazul β);

c) În cazurile în care, în faza gazoasă se produce o creștere însemnată a numărului de moli ($\Delta S_f \geqslant 10$ cal$\cdot$K$^{-1}\cdot$mol^{-1}), se va realiza un transfer numai în direcția temperaturii celei mai mici (exemplu cazul ε partea dreaptă). La valori mari și negative ale entropiei standard, direcția de transfer va fi inversă, de la T_1 la T_2. În tabelul 4.5 se prezintă cîteva cazuri tipice de echilibre de transfer.

O aplicație deosebit de importantă a reacțiilor cu transfer de masă o reprezintă purificarea compușilor solizi, fiind utilizate în acest scop ioduri metalice, ca în metoda *van Arkel—De Boer*. Se pot obține metale cu puritatea „patru de nouă" sau „cinci de nouă" 99,999%. O altă aplicație o reprezintă obținerea nichelului extrapur prin intermediul metalcarbonililor (metoda *Mond-Langer*).

Și în chimia preparativă a compușilor solizi se aplică reacțiile cu transfer de masă. De exemplu, un amestec de SrO și CaO reacționează cu SnO_2 la 900°:

$$2CaO + SnO_2 \longrightarrow Ca_2SnO_4 \qquad (a)$$

$$SrO + SnO_2 \longrightarrow SrSnO_3 \qquad (b)$$

Dioxidul de staniu poate fi redus, cu H_2 sau cu CO, în SnO gazos:

$$SnO_{2(s)} + H_2 \longrightarrow SnO_{(g)} + H_2O$$

$$SnO_{2(s)} + CO \longrightarrow SnO_{(g)} + CO_2$$

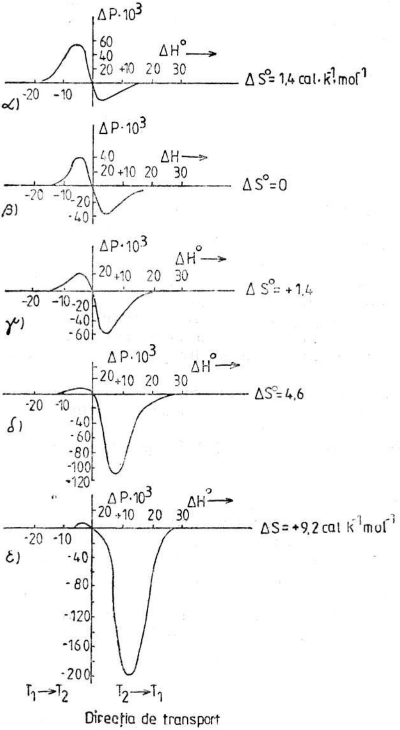


Fig. 4.38. Transfer cu reacție chimică pentru procese tip $A_{(s)} + B_{(g)} \leftrightarrows C_{(g)}$ la 1 atm, $T_1 = 1\,073$ K, $T_2 = 1\,273$ K.

Tabelul 4.5

Echilibre cu transfer de masă

Clasa de compuşi	Exemple Compuşii care se pot transfera prin fază gazoasă (sînt subliniaţi)	Gradient de temperatură [°C]
Elemente	**Mo** $+5/2Cl_2 \rightleftharpoons MoCl_{5(g)}$ **W** $+3Cl_2 \rightleftharpoons WCl_{6(g)}$ **Al** $+1/2AlX_3 \rightleftharpoons 3/2AlX_{(g)}$ **Ni** $+2HCl \rightleftharpoons NiCl_{2(g)}+H_2$	$400 \rightarrow 1\,400$ $400 \rightarrow 1\,400$ $1\,000 \rightarrow 600$ $1\,000 \rightarrow 700$
Oxizi	**BeO** $+2HCl \rightleftharpoons BeCl_{2(g)}+H_2O$ $\mathbf{SiO_2}+SiI_{4(g)} \rightleftharpoons 2SiO+4I_{(g)}$	$1\,100 \rightarrow 800$ $1\,270 \rightarrow 1\,000$
Halogenuri	$\mathbf{VCl_3}+1/2Cl_2 \rightleftharpoons VCl_{4(g)}$ $\mathbf{MoCl_3}{}_{(s)}+MoCl_{5(g)} \rightleftharpoons 2MoCl_{4(g)}$	$300 \rightarrow 250$ $300 \rightarrow 250$
Sulfuri	**FeS** $+I_2 \rightleftharpoons FeI_{2(g)}+1/2S_{2(g)}$ **ZnS** $+I_2 \rightleftharpoons ZnI_{2(g)}+1/2S_{2(g)}$	$900 \rightarrow 700$ $1\,050 \rightarrow 750$

Monoxidul de staniu gazos înconjoară cristalele de Ca_2SnO_4 şi respectiv de $SrSnO_3$ şi, datorită reversibilităţii reacţiilor de mai sus, reactantul SnO_2 este transformat cu o viteză constantă pe tot parcursul reacţiei. Se constată uşor că în prezenţa de H_2 sau CO ambele reacţii (a) şi (b) se desfăşoară chiar dacă reactanţii sînt separaţi în spaţiu unul de celălalt.

Condiţii similare se întîlnesc la formarea spinelului de crom-nichel $NiO \cdot Cr_2O_3$:

$$NiO+Cr_2O_3 \xrightarrow{1100°} NiO \cdot Cr_2O_3 \text{ (spinel)}$$

În prezenţa oxigenului se constată o viteză de reacţie mult mai mare şi are loc formarea de spinel chiar atunci cînd oxizii de nichel şi de crom se găsesc separaţi în spaţiu. Se realizează un transfer de Cr_2O_3 prin intermediul trioxidului de crom-CrO_3 gazos:

$$Cr_2O_{3(s)}+1\ 1/2O_2 \rightleftharpoons 2CrO_{3(g)}$$

4.3.2. REACŢII CU UN SINGUR REACTANT

Principalele procese ce se încadrează în această categorie sînt reprezentate de transformările de fază şi de reacţiile de disociere.

4.3.2.1. **Transformări de fază.** Un bun exemplu de transformări monotrope şi enantiotrope ni-l oferă dioxidul de titan existent în natură în trei modificaţii cristaline dependente de temperatură

$$\begin{array}{l} \beta \text{ anatas} \\ \quad\updownarrow \qquad\qquad\quad \text{monotrop} \\ \alpha \text{ anatas} \xrightarrow{642°C} \text{brookit} \xrightarrow{1040°C} \alpha \text{ rutil} \end{array}$$

Domeniile de stabilitate ale acestor specii nu sînt cunoscute cu exactitate. Datorită frecvenței cu care apare în natură și în sintezele de laborator, se apreciază că rutilul ar fi forma cea mai stabilă a TiO_2. Dar cercetările recente *(Cotton)* dovedesc că anatasul este mai stabil ca rutilul cu aprox. 8—12 $kJ \cdot mol^{-1}$.

La o încălzire la 1 100°C anatasul trece monotrop (ireversibil) în rutil. Brookitul are un domeniu îngust de temperatură în care există și se apreciază că doar în anumite condiții geologice s-a putut forma, sau că brookitul necesită prezența unui stabilizator — încă necunoscut — pentru a se obține, așa cum sinteza anatasului din soluții de $TiCl_4$, la rece, necesită prezența ionilor SO_4^{2-} sau PO_3^{3-}, în absența acestora obținîndu-se rutil.

Transformarea brookitului în rutil se realizează după o reacție monotropă lentă, continuă, ca o funcție exponențială de temperatură, atingînd la 650° valori măsurabile.

În afară de temperatură, transformările de fază sînt influențate de presiune. Un bun exemplu îl oferă sinteza diamantului, diagrama de faze fiind redată în figura 4.39.

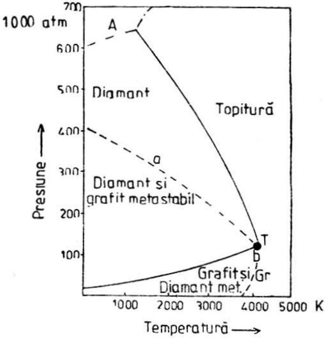


Fig. 4.39. **Diagrama de faze a carbonului:**
A — carbon metalic; *Gr* — grafit; *T* — punct triplu (grafit, diamant, topitură); liniile punctate *a* și *b* se găsesc în domeniul metastabil al diamantului și respectiv al grafitului.

Din diagramă se constată că la o presiune de 400 000—455 000 at transformarea grafitului în diamant are loc spontan, la temperatura ordinară. În practică însă, diamantele sintetice se obțin din grafit cu o viteză de reacție acceptabilă, prin utilizarea temperaturilor înalte 1 400—2 000°C și a catalizatorilor metalici Mn, Cu, Ni, Fe, Ta sau Pt, presiunea fiind de 50—70 kbari.

Exemple de transformări de fază ale elementelor grupelor V și VI A sînt redate în tabelul 4.6, iar influența presiunii asupra tipului de rețea cristalină obținut în tabelul 4.7.

Tabelul 4.6

Transformări de fază ale unor elemente din grupele V A și VI A

Element	Forme cu masă molară mică	Temperatura de transformare [°C]	Amorf	Forme cu masă molară mare	Cristale
Seleniu	Se_6 gaz	→ condensare pe supraf. reci →	Se negru sticlos	→ 73° →	Se hexagonal
	Se_8 solid, roșu	→ 80° →		→	Se hexagonal
Arsen	As_4 gaz	→ condensare la 100—200° pe supraf. calde →	As negru sticlos	→ 270° →	As romboedric
				↑ 276	
	As_4 solid, galben	→ <20° →	↑ ↓	→ 120° cu Hg →	As rombic
Telur	Te_2 gaz	→ —180° →	Te sticlos	→ 20° →	Te hexagonal
Antimoniu	Sb_4 gaz	→ —180° →	Sb negru	→ 20° →	Sb romboedric

Tabelul 4.7

Influența presiunii asupra tipului de rețea

Compus	Tip de rețea la presiune normală	*NC*	Punct de transformare		Tip de rețea la presiune ridicată	*NC*
			p [kbari]	*T* [°C]		
Si	diamant	4	~200	20	NaCl	6
Ge	diamant	4	~120	20	zinc alb	6
α-Fe	cubic centrat interior	8	~130	20	ε-Fe (hexagonal)	12
CaF_2	fluorină	8	100	200	$PbCl_2$	9
NaCl	clorură de sodiu	6	⩾100	200	CsCl	8
AgI	blendă	4	⩽4	50	NaCl	6

4.3.2.2. **Reacții de descompunere.** Dintre reacțiile de descompunere cea mai largă utilizare în practica industrială a găsit-o disocierea termică a calcarului la 900—1 000°C

$$CaCO_{3(s)} \longrightarrow CaO_{(s)}+CO_{2(g)}$$

Alte exemple de reacții cu aplicații în chimia preparativă, mai ales a substanțelor de puritate avansată, sînt redate mai jos:

$$ThI_4 \xrightarrow{1300^\circ C} Th+4I(2I_2)$$

$$Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{300^\circ C} PbO+2NO_2+1/2O_2$$

$$2CrO_3 \xrightarrow{250^\circ C} Cr_2O_3+1\,{}^1/_2O_2$$

$$2B(OH)_3 \xrightarrow{400^\circ C} B_2O_3+3H_2O$$

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{300^\circ C} Na_2CO_3+CO_2+H_2O$$

$$CaSO_4 \xrightarrow{1200^\circ C} CaO+SO_2+1/2O_2$$

$$\underset{\text{Serpentin}}{Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8} \xrightarrow{800^\circ C} \underset{\text{Försterit}}{3Mg_2SiO_4}+SiO_2+4H_2O$$

Tot reacții de descompunere sînt disocierile fotochimice ale halogenurilor de argint, procese larg utilizate în practica fotografiei:

$$AgBr \xrightarrow{h\nu} Ag+Br$$

4.3.3. REACȚII CU DOI REACTANȚI

În această categorie, extrem de largă, se pot include reacțiile dintre metale și gaze, reacțiile aditive și de dublu schimb.

4.3.3.1. **Reacții între metale și gaze.** Formarea straturilor solide în urma reacției dintre un metal și un gaz reprezintă o clasă deosebit de importantă atît în chimia preparativă cît și în procesele de coroziune:

$$Ni+1/2O_2 \longrightarrow NiO$$

$$3Mg+N_2 \longrightarrow Mg_3N_2$$

$$Fe+1/2S_2 \longrightarrow FeS$$

$$Ag+1/2Br_2 \longrightarrow AgBr$$

$$2Cr+3/2O_2 \longrightarrow Cr_2O_3$$

Reactanții pot fi separați unul de altul dacă stratul solid format în urma reacției incipiente este compact. Stratul de produs format poate fi subțire sau mai gros. Prin el se desfășoară procesele de difuzie și reacțiile de la interfața fazelor, așa cum se poate constata din schema din figura 4.40.

În cele mai numeroase cazuri, prin stratul de produs *AB* și la interfața AB/B_2 se vor transfera cationi și electroni. Reacțiile posibile redate în figura 4.40 în partea dreaptă au un rol determinant în proces. Ca exemplu pot fi date formarea NiO sau a Cu_2O. Aplicînd notațiile din figură, nichelul va fi *A*, oxigenul *B*, iar oxidul de nichel format, *AB* și

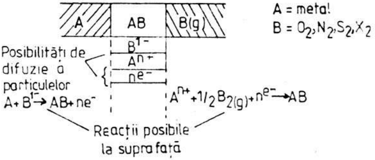


Fig. 4.40. Mecanism de reacție la reacțiile dintre gaze și solide.

similar pentru oxidul de cupru. Monoxidul de nichel este un semiconductor de tip *p*, deci are numeroase goluri în rețea prin care se efectuează transferul de ioni Ni^{2+}, iar electronii se vor transfera prin locurile cu defecte electronice reprezentate prin prezența impurităților de Ni^{3+}. În cazul oxidului de dicupru, difuzia ionilor de Cu^{+} se realizează prin golurile din rețea, iar transferul de electroni prin defectele reprezentate de ionii Cu^{2+}.

Deoarece atît NiO cît și Cu_2O sînt buni conductori de electroni, viteza reacțiilor de oxidare va fi determinată doar de difuzia mai lentă a ionilor de Ni^{2+} și de Cu^{+}.

La reacția dintre Ag și Br ia naștere un strat de AgBr care are drept caracteristică structurală prezența defectelor geometrice, exprimată printr-un deficit însemnat de cationi Ag^{+}. Din această cauză bromura de argint solidă este un conductor ionic și oxidarea argintului de către brom va fi decisă de difuzia electronilor prin stratul de bromură de argint.

O mare importanță asupra vitezei de reacție o are grosimea stratului solid format. În cazul straturilor subțiri, unde difuzia prin ele este rapidă, reacția totală va fi influențată doar de viteza reacției de interfață și exprimarea ei în funcție de timp se va realiza printr-o dreaptă.

$$m = k_1 \cdot t$$

unde m este masa stratului subțire pe unitatea de suprafață;
k_1 — factor de proporționalitate;
t — timpul de reacție.

Pe măsură ce grosimea stratului devine mai mare, difuzia prin ea va determina viteza întregului proces și anume cu cît grosimea este mai mare cu atît viteza de reacție este mai mică. T a m m a n a găsit o relație parabolică pentru viteza reacțiilor de oxidare a metalelor

$$\frac{d\Delta X}{dt} = \frac{k_2}{\Delta X}$$

unde

ΔX este grosimea stratului; t — timpul; k_2 constantă.

Reacțiile dintre metale și gaze nu pot fi descrise la orice temperatură, de aceea și relațiile găsite au valabilitate în anumite intervale de temperatură.

4.3.3.2. **Reacții aditive.** Din imensul număr de reacții aditive ce se desfășoară prin reacția în faza solidă a reactanților se prezintă succint trei categorii și anume:

a) formarea spinelilor
b) reacții între halogenuri solide
c) formarea silicaților

Formarea spinelilor. Structura de spinel se obține în mod frecvent la reacția dintre oxizii metalici. Se cunosc două tipuri de spineli: $A^{II}B_2^{III}O_4$ — de exemplu $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $Co^{II}Co_2^{III}O_4$

$A^{IV}B_2^{II}O_4$ — de exemplu: $TiCo_2O_4$, $TiZn_2O_4$, $SnCo_2O_4$.

Stabilitatea chimică și termică deosebită a spinelilor a condus de mult timp la sinteza lor în scopuri industriale. În mod obișnuit se obțin prin reacția în fază solidă dintre oxizii pulverulenți ai celor două metale, la temperaturi ridicate. Intervalul de temperatură în care se formează structura de spinel este decis de mai mulți factori, în principal de forma cristalină a oxizilor reactanți. Astfel, reacția dintre $Al(OH)_3$ proaspăt precipitat amestecat cu $Co(NO_3)_2$ conduce la formarea spinelilor albaștri pe la 500°C, în timp ce dacă se pleacă de la α—Al_2O_3 cu $Co(NO_3)_2$ reacția începe abia pe la 900°C.

Mecanismul formării spinelilor poate fi diferit. Astfel, dacă se acceptă difuzia internă a ionilor ca proces de transfer de masă, pentru reacția:

$$AO+B_2O_3 \longrightarrow AB_2O_4 \text{ unde: } A=Me^{2+} \text{ și } B=Me^{3+}$$

atunci electroneutralitatea sistemului presupune că ioni de sarcini diferită trebuie să difuzeze în același timp în mod inegal cantitativ și se vor deosebi difuzia în contracurent a cationilor și difuzia în echicurent a cationilor și anionilor. Procesele posibile sînt redate în figura 4.41. Pentru

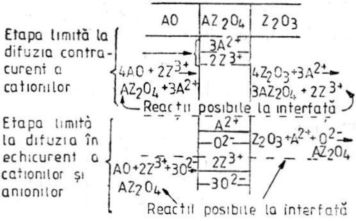


Fig. 4.41. Mecanism de reacție la formarea spinelilor.

albastrul de cobalt luat drept exemplu vom avea următoarele situaţii:

— Ionii de Co^{2+} şi Al^{3+} vor difuza fiecare în direcţia contrară celuilalt (contracurent), iar reacţia la interfaţă poate fi descrisă prin următoarele ecuaţii:

$$4CoO + 3Al^{3+}(\leftarrow) \rightleftharpoons CoAl_2O_4 + 3Co^{2+}(\rightarrow)$$
$$4Al_2O_3 + 3Co^{2+}(\rightarrow) \rightleftharpoons (3CoAl_2O_4 + 2Al^{3+})(\leftarrow)$$
$$\overline{CoO + Al_2O_3 \rightleftharpoons CoAl_2O_4}$$

Prima reacţie are loc la interfaza $CoO/CoAl_2O_4$, iar a doua în stratul dintre $Al_2O_3/CoAl_2O_4$.

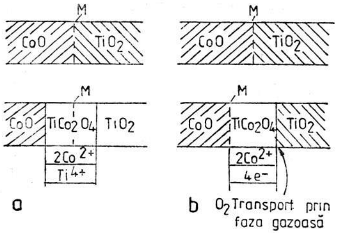


Fig. 4.42. Mecanism de reacţie la formarea titanatului de cobalt:
a — în atmosferă de azot; *b* — în prezenţă de oxigen; *M* — marcaje.

— Sinteza spinelului titan-cobalt depinde de existenţa în faza gazoasă a aerului sau a azotului. Astfel în cercetările efectuate, redate schematic în fig. 4.42, sau ales drept reactanţi cristale mari de CoO şi monocristal de TiO_2-rutil, marcîndu-se interfaţa prin plase de platină extrem de fine şi urmărindu-se poziţia marcajelor după reacţie.

Lucrîndu-se în atmosferă de azot, s-au găsit plasele de platină după reacţie, la mijlocul stratului de $TiCo_2O_4$. Prin aceasta se poate trage concluzia că a avut loc un proces de difuzie a cationilor în contracurent

$$4CoO + Ti^{4+}(\leftarrow) \rightleftharpoons TiCo_2O_4 + 2Co^{2+}(\rightarrow)$$

$$2TiO_2 + 2Co^{2+}(\rightarrow) \rightleftharpoons TiCo_2O_4 + Ti^{4+}(\leftarrow)$$

Efectuîndu-se aceeaşi reacţie în aer, s-au găsit marcajele la interfaţă oxid de cobalt/spinal.

Rezultă că atît ionii Co^{2+} cît şi cei de oxid O^{2-} au difuzat la interfaza spinel/TiO_2 şi aici au reacţionat cu formarea $TiCo_2O_4$. Dintre cele două posibilităţi de difuzie a oxigenului prin ioni de oxid O^{2-} sau prin molecule de oxigen O_2 însoţite concomitent de o deplasare a electronilor prin reţea, cercetările au dovedit că cel de-al doilea mecanism este mai

probabil, electronii deplasîndu-se prin stratul de reacție, iar oxigenul prin fază gazoasă:

$$2Co^{2+}(\rightarrow)+4e^{-}(\rightarrow)+TiO_2+O_2 \text{ (fază gazoasă)}=TiCo_2O_4$$

Difuzia ionilor Co^{2+} se realizează prin mecanismul locurilor vacante în rețeaua de spinel.

Reacții între halogenuri solide. Halogenurile solide la temperatura ridicată reacționează cu formarea de halogenuri complexe sau halogenuri mixte. Un exemplu îl constituie reacția

$$2AX+BX_2 \longrightarrow A_2[BX_4] \quad \text{unde: } A=Me^{+},\ B=Me^{2+},\ X=\text{halogen}$$

la care se deosebește, de asemenea, un mecanism de difuzie în contra-

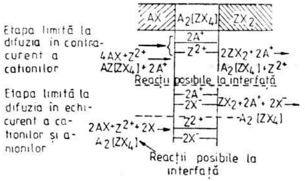


Fig. 4.43. Mecanism la reacția dintre halogenuri solide.

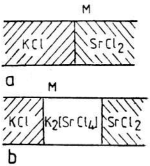


Fig. 4.44. Difuzia în echicurent a cationilor și anionilor:

M — marcaj; *a* — înainte de reacție; *b* — după reacție; dovadă de difuzie în echicurent a anionilor și cationilor.

curent a cationilor și în echicurent a cationilor și anionilor, mecanism analog celui de la formarea spinelilor, redat în figura 4.43.

În reacția

$$2AgI+HgI_2 \longrightarrow Ag_2[HgI_4]$$

se poate accepta o difuzie în contracurent a ionilor Ag^{+} și Hg^{2+} prin stratul format, iar în reacția

$$2KCl+SrCl_2 \rightarrow K_2[SrCl_4]$$

o difuzie în echicurent a cationilor K^{+} și anionilor Cl^{-}. Ambele mecanisme sînt redate în figura 4.44, cercetarea efectuîndu-se similar și conducînd la aceleași concluzii ca la formarea spinelilor,

Formarea silicaților. Concluziile privind formarea spinelilor pot fi aplicate și reacțiilor de sinteză a silicaților:

$$2MeO+SiO_2 \longrightarrow Me_2SiO_4 \quad (Me=Mg^{2+},\ Ca^{2+},\ Sr^{2+},\ Ba^{2+},\ Zn^{2+},\ Pb^{2+}) \quad (a)$$

Utilizîndu-se același procedeu de marcare cu plase de platină, s-a găsit că produsul de reacție se formează întotdeauna în partea SiO_2 sau a silicatului. Acest rezultat se interpretează excluzînd o difuzie în contracurent a ionilor Me^{2+} și Si^{4+}. Mai probabil apare aici mecanismul de difuzie în echicurent a Me^{2+} și O^{2-} prin stratul de silicat și respectiv a Me^{2+} și electronilor prin stratul subțire de silicat și a O_2 prin faza gazoasă spre interfața SiO_2/Me_2SiO_4.

Formarea silicaților nu se realizează în toate cazurile după același mecanism. Astfel, la silicații de Ca, Sr, Ba s-a constatat la început o formare a ortosilicaților Me_2SiO_4 independent de raportul molar MeO/SiO_2 în care se găseau reactanții. Formarea metasilicaților $MeSiO_3$ ca și a altor compuși posibili pentru diferite rapoarte MeO/SiO_2 cum ar fi: $3MeO \cdot SiO_2$ sau $3MeO \cdot 2SiO_2$ apare abia după ce s-a format ortosilicatul. Rezultatul acesta concordă cu constatarea generală stabilită empiric că reacția dintre oxidul metalic și metasilicat cu formarea orotosilicatului

$$MeO + Me^{II}SiO_3 \longrightarrow Me_2^{II}SiO_4 \qquad (b)$$

decurge mult mai repede ca reacția de formare a metasilicatului din ortosilicat

$$Me_2^{II}SiO_4 + SiO_2 \longrightarrow 2Me^{II}SiO_3 \qquad (c)$$

Concluziile de mai sus sînt redate grafic în figura 4.45, iar în figura 4.46 se prezintă cazul particular al formării silicatului de magneziu unde apare la început un strat subțire de polisilicat [enstatit $(MgSiO_3)_x$], care se deplasează fără a-și mări grosimea, apărînd concomitent försteritul-Mg_2SiO_4. În acest caz se acceptă că în stratul de enstatit trebuie să apară puternice deranjări ale rețelei cristaline, înainte de a se putea produce procesele de difuzie.

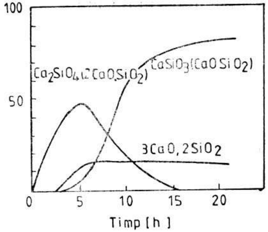


Fig. 4.45. Formarea compușilor în sistemul CaO/SiO_2. Raport inițial $CaO/SiO_2 = 1/1$. Temperatura 1 000°C.

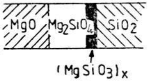


Fig. 4.46. Mecanism posibil la formarea silicatului de magneziu.

4.3.3.3. **Reacții de dublu schimb.** Reacții în fază solidă cu participarea a doi reactanți și formarea a doi produși sînt caracterizate prin mecanisme mai complicate. Considerîndu-se reacția tip:

$$A_{(s)} + B_{(s)} \longrightarrow C_{(s)} + D_{(s)}$$

Tabelul 4.8

Reacţii de dublu schimb

Reacţii	Temperatura de reacţie [°C]
a) $Cu+AgCl \rightarrow Ag+CuCl$	250
b) $Pb+2AgCl \rightarrow 2Ag+PbCl_2$	230
c) $Fe+Cu_2O \rightarrow 2Cu+FeO$	800
d) $AgCl+NaI \rightarrow AgI+NaCl$	400
e) $PbCl_2+2AgI \rightarrow PbI_2+2AgCl$	350
f) $BaO+CaCO_3 \rightarrow BaCO_3+CaO$	350
g) $SrO+ZnSO_4 \rightarrow SrSO_4+ZnO$	430
h) $3BaO+Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2+3CaO$	340

se redau în tabelul 4.8 exemple mai studiate şi temperaturile la care se produc aceste transformări. Exemplele grupate sub literele de la (a) la (f) pot fi interpretate prin modelul *proceselor de difuzie în straturile alăturate ale produşilor de reacţie,* model ce se prezintă prin intermediul transformării

$$Cu+AgCl \longrightarrow CuCl+Ag$$

O placă de cupru pe care se presează clorură de argint se încălzeşte la circa 250°C în absenţa aerului. Se presupune că la interfaţă Cu/AgCl se formează un germene de CuCl, iar prin aceasta în faza AgCl apare un exces în ioni Ag^+ şi în electroni. Aceasta reprezintă condiţia prealabilă a formării unui germene de argint metalic într-un alt punct al interfeţei Cu/AgCl. Procesele descrise se vor repeta pînă la instalarea unui echilibru determinat de vitezele de formare a germenilor şi de creştere a germenilor. După circa 2 zile de reacţie se obţine un conglomerat de Ag şi de CuCl în care argintul se prezintă sub forma a numeroase nervuri în masa de clorură de cupru (*I*). Cele mai importante etape ale acestei

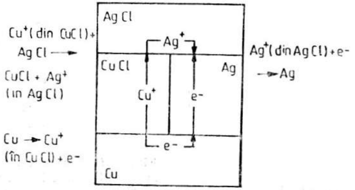


Fig. 4.47. Procese de difuzie la reacţia: $Cu+AgCl \rightarrow Ag+CuCl$.

reacţii în fază solidă sînt reprezentate de migrarea ionilor Cu^+ şi Ag^+ prin fazele de halogenuri CuCl şi AgCl şi respectiv a electronilor prin fazele metalice de Ag şi Cu. Ionii de clorură nu participă practic la transferul de masă. Procesele descrise sînt redate în figura 4.47.

Între reactanții Cu și AgCl se interpun produșii de reacție existenți în conglomerat, în așa fel încît toate cristalele cu CuCl se vor situa de o parte, iar cele de argint de altă parte a stratului (principiul straturilor alăturate). Migrarea particulelor purtătoare de sarcină corespunde unei pile galvanice de forma Ag/AgCl CuCl/Cu. Principiile de bază stabilite pentru reacția luată drept exemplu se pot extinde și la alte transformări asemănătoare. Desigur că, dacă reacția se produce doar între cristale ionice, în locul migrării electronilor va apare doar difuzia ionilor, așa cum se redă în figura 4.48 pentru reacția dintre:

$$AgCl+NaI \longrightarrow AgI+NaCl$$

Se remarcă, în acest caz, un circuit ionic similar cu cel stabilit pentru apariția elementelor galvanice la coroziunea electrochimică în sistem metal/soluție.

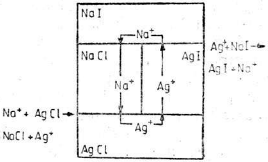


Fig. 4.48. Procese de difuzie la reacția: $AgCl+NaI \rightarrow AgI+NaCl$.

Un alt caz, în care separarea tuturor particulelor din rețelele cristaline ale reactanților nu mai este necesară pentru desfășurarea reacției, o reprezintă reacțiile dintre oxizii metalelor alcaline și oxoanioni CO_3^{2-}, SO_4^{2-} etc.

$$BaO+CaCO_3 \xrightarrow{CaO\cdot CO_2} CaO+BaCO_3$$

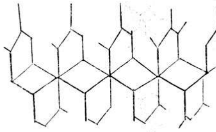
$$SrO+ZnSO_4 \xrightarrow{(ZnO\cdot SO_3)} ZnO+SrSO_4$$

Aceste reacții pot fi interpretate presupunînd o disociere termică a oxoanionilor, așa cum este indicată în reacții și recombinarea particulelor de oxizi metalici cu cele de oxizi ai nemetalelor CO_2 și, respectiv, SO_3 care s-au format prin scindarea:

$$CO_3^{2-} \longrightarrow CO_2+O^{2-}$$

$$SO_4^{2-} \longrightarrow SO_3+O^{2-}$$

Progrese deosebite s-au făcut și în domeniul sintetizării unor solide cu structuri prestabilite. Astfel s-a dovedit că este posibil să existe o nouă formă de rețea a carbonului în care atomii de carbon sînt hibridizați

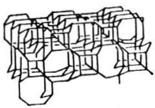


sp² [25]. Din cauza vecinătății forțate a electronilor această formă a carbonului ar trebui să posede proprietăți metalice.

În tendința de a se sintetiza un corp solid cu structura (*1*) tetrastelat, s-a obținut doar un element de bază al acestuia (notat cu *2*).

În rețeaua diamantului atomii de carbon sînt așezați în secțiuni orizontale și verticale ce respectă forma scaun (*3*), mai săracă în energie. Segmente din rețeaua diamantului (*3*) ca și a grafitului (*4*), și anume coroană (*5*) sau adamantan (*6*) au fost realizate recent [26] ca și elementul de bază (7) din rețeaua izodiamantelor (produse mult mai rare și mai scumpe decît diamantul). Precizăm că, în izodiamante ciclurile de 6 atomi de carbon se află pe verticală într-o formă baie mai bogată în energie, iar pe orizontală în forma scaun. Elementul (7) denumit *Icean* sau *Würtzitan* a fost sintetizat concomitent de mai mulți cercetători [27] dar nu s-a reușit încă sintetizarea dimerilor acestuia.

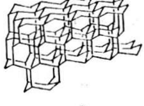
Spre a se ajunge la polimerii elementelor de bază (*1*) sau (7) se efectuează încercări în trepte. Astfel, din anhidrida ftalică dehidrogenată (*8*) prin iradiere în soluții s-au obținut dimerii (*9*) și (*10*) care au putut fi ulterior trecuți în elementele de rețea cristalină (*11*) și (*12*). Se apreciază că va fi posibil, în curînd, să se obțină întreaga rețea (*13*) care va da un corp incolor și cu temperatură de topire foarte ridicată [28].



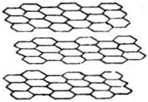
1



2



3



4



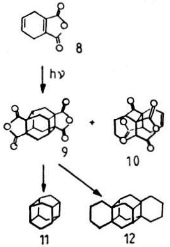
5

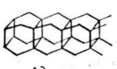


6



7





13

Reacțiile în faza solidă sînt incomparabil mai puțin cunoscute față de cele în faza gazoasă sau lichidă. Explicația acestui fapt rezidă în mai multe motive, dintre care amintim [35]:

— Cercetările efectuate pînă acum nu au luat în considerare structurile cristaline ale reactanților, or acestea intervin determinant în lămurirea mecanismului de reacție.

— Teoria defectelor din rețeaua cristalelor ionice este relativ bine cunoscută, ceea ce nu se poate încă afirma despre cristalele cu o structură mai complicată. Din cauza multiplelor defecte posibile la cristale neionice, chiar la silicații cu formule stoechiometrice, cercetările se efectuează cu mari dificultăți. Se cunosc puține despre defectele termale intervenite la dizolvarea oxizilor metalici sau a dioxidului de siliciu în silicați. O situație asemănătoare se întîlnește la cunoașterea mobilităților ionilor în silicați.

— Cercetările fundamentale au utilizat de cele mai multe ori monocristale. În industrie însă, se folosesc pulberi și viteza de reacție va fi influențată și de dimensiunea granulelor, de repartiția lor granulometrică și de porozitatea lor. În plus straturile formate la interfața granulelor nu poate fi măsurată cu precizie, iar diametrul particulelor se modifică în timpul reacției. De aceea, de multe ori nu se pot separa etapele de reacție la interfață, de procesele de difuzie. În sfîrșit, influența fazei gazoase asupra mecanismului reacțiilor în faza solidă la reactanți cu slab contact între ei este insuficient cunoscută.

Prin reacții în faza solidă se obțin astăzi numeroase produse tehnice de mare valoare.

În afara exemplelor luate în discuție se amintesc industriile cimentului, a ceramicelor pe bază de silicați etc. În ultima vreme o mare importanță au căpătat-o ceramicele fără siliciu, cum sînt cele pe bază de dioxid de titan care dovedesc pierderi dielectrice mici și valori foarte mari ale constantei dielectrice. Titanatul de bariu — $BaTiO_3$ reprezintă un material cu excelente proprietăți piezoelectrice (v. grupa IV B). Printre materiale ceramice cu proprietăți magnetice se numără și feritele utilizate în electronica modernă. Remarcăm metoda originală a școlii de chimie anorganică din București de a se obține ferite prin intermediul combinațiilor complexe [36].

Interesante sînt materialele obținute prin reacția dintre un metal și un oxid metalic, exemplu Al_2O_3 și Cr sinterizate la temperatură apropiată de punctul de topire al metalului și denumite *cermets* (de la cuvintele englezești *cer*amic *met*als).

Cermeții se disting printr-o mare densitate, temperaturi de topire foarte ridicate (caracteristice ceramicii) și în același timp printr-o mare conductibilitate termică și tenacitate (caracteristice metalelor). Ele sînt folosite în tehnica rachetelor pentru placarea exterioară a camerelor de combustie, ca recipiente pentru reacții la temperaturi ridicate, precum și în construcția de scule ce lucrează la temperaturi ridicate și eforturi mari.

În sfîrșit, cercetarea reacțiilor gaz-solid are o importanță capitală pentru cunoașterea comportării metalelor la temperaturi ridicate, pentru studiul coroziunii metalelor la temperaturi mari ca și pentru provocarea prin coroziune dirijată a straturilor pasivante de oxizi metalici.

BIBLIOGRAFIE

1. *P. F. Weller*, An introduction to principles of the solid state, J. Chem. Ed. *47*, 501, (1970) și *48*, 831 (1971).
2. *N. N. Greenwood*, Ionic cristals, lattice defects and nonstoichiometry, Butterworth, London (1968).
3. *A. F. Wells*, Structural Inorganic Chemistry, 4 Ed. Oxford University Press London (1975).
4. *N. B. Hannay*, Solid — State Chemistry, Prentice-Hall, Inc., Engelwood Cliffs, (1967).
5. *P. Tribunescu ș.a.*, Chimia stării solide, Ed. Didactică și Pedagogică, București (1982).
6. *R. Borsdorf, F. Dietz, G. Leonhardt, J. Reinhold*, Einführung in die Molecul-symetrie, Akademische Verlagsgesellschaft, Geest und Portzig, Leipzig (1974).
7. *G. Wiel*, Crystal structure analysis by neutron difraction, Angew. Chem. Internat. Ed. *8*, 356 și 950 (1969).
8. *A. Codarcea*, Mineralogie I, EDP, București (1965).
9. *Madelung; P. P. Evald*, Ann. Physik, *64*, 263 (1921).
10. *A. F. Kapustinschi*, Chimia fizică a proceselor metalurgice în L. Dobrescu Ed. Academiei R.S.R., București, 1977.
11. *A. Fersman*, Geochimia I—IV, ONTI Moscova (1933—1939).
12. *L. Pauling, E. B. Wilson*, Introduction to Quantum Mechanics, Mc. Graw Hill, New York (1935).
13. *D. Negoiu*, Tratat de Chimie Anorganică, vol. I, Ed. Tehnică, București (1972).
14. *E. J. Lenard-Jones, A. E. Ingham*, Proc. Roy. Soc., (London), A, *107*, 635 (1925).
15. *I. A. Frenkel*, Introducere în teoria metalelor, Ed. Tehnică, București (1953).
16. *L. Dobrescu*, Fenomene de suprafață la metale și aliaje, Ed. Acad. R.S.R., București (1970).
17. *M. Protopopescu*, Teoria electronică a metalelor, Ed. Acad. R.S.R., București (1973).
18. *F. Zwicky*, Ideal und Realkristalle, Z. Kristalogr., A. *89* (1934).
19. *H. G. von Bueren*, Imperfection in Crystals, Amsterdam (1960).
20. *W. Schottky*, *Z. Phys.*, *113*, 367 (1939), *118*, 359 (1942) și Rev. Phys., *56*, 317 (1939).
21. *I. A. Frenkel*, Z. Phys., *93*, 238, 1935.
22. *A. H. Cottrell*, Dislocation and Plastic Flow in Cristals, Oxford University Press (1953).
23. *C. G. Darwin*, Phil. Mag. *27*, 315 (1914).
24. *L. Guttman*, Order — Disorder Phenomena in Metalls, Solid State Physics, *3*, 145 (1956).
25. *V. I. Revnivtsev, N. F. Olofinski*, Tese of Structural Defects in The Lattice of Minerals, XI-th I.M.P.C., Calgary (1975).
26. *R. Hoffmann și colab.*, J. Am. Chem. Soc., *105*, 483 (1983).
27. *R. C. Brigham, P. V. R. Schleyer*, Fortschr. Chem. Forsch; *18*, 1 (1971).

28. *H. Tobler, u.a.*, Helv. Chim. Acta, *58,* 1 455 (1975),
C. A. Cupas, L. Hadakowski, J. Am. Chem. Soc., 96, 4 668 (1974),
D .P. G. Hamon, G. T. Taylor, Tetrahedron Lett., 1975, 155; Austral J. Chem. 29, 1 721 (1976).
29. *S. Housmansl, H. P. Honnef*, Nachrichten aus Chem. Techn. u. Lab. Band 32 H.4, 379 (1984).
30. *L. Dobrescu*, Preparabilitatea substanțelor minerale utile — Ed. Acad. R.S.R., Buc. (1977).
31. *N. Geru*, Metalurgie fizică — Ed. Did. și Ped. Buc. (1981).
32. *C. Drăgulescu, E. Petrovici*, Introducere în Chimia anorganică modernă, Ed. Facla, Timișoara (1973).
33. *G. Grossmann u.a.*, Struktur und Bindung-Atome und Molekule — VEB Deutscher Verlag f. Grudstoffindustrie, Leipzig (1973).
34. *M. Negoiu* și *D. Negoiu*, Structura compușilor anorganici, Inst. Politehnic București, 1983.
35. *P. Baltă, E. Baltă*, Chimia fizică a stării vitroase, Ed. Academiei, București, 1972.

Capitolul 5

SOLVENŢI ŞI SOLUŢII

Solvenţii cel mai frecvent întîlniţi sînt lichidele. Indiferent de natura sa, orice lichid poate fi un solvent, iar în această accepţiune intră nu numai apa şi lichidele asemănătoare apei, ci toţi solvenţii neapoşi, topiturile de săruri sau de metale. În majoritatea cazurilor, la temperatura obişnuită, lichidele sînt constituite din molecule în continuă mişcare. Între molecule există forţe de atracţie a căror tărie este determinată de structura chimică a moleculelor. După caracterul polar al moleculelor se deosebesc două mari clase de lichide: *polare* şi *nepolare*. Deoarece orice lichid îşi păstrează volumul (la T=ct), rezultă că forţele dintre molecule sînt destul de puternice chiar la lichidele nepolare.

Studiul lichidelor nepolare cu raze X a condus la concluzia că ordonarea în spaţiu a moleculelor de lichid este mai apropiată de aceea din solide. În jurul unei molecule de lichid există o ordine avansată la distanţă mică, ordine ce scade destul de repede cu creşterea distanţei faţă de molecula de referinţă. Repartiţia densităţii electronice într-un lichid nepolar, redată în figura 5.1, indică un maximum relativ pronunţat la o distanţă r; se poate considera că prima sferă de coordinare în jurul moleculei de referinţă este destul de bine definită, deci bine ordonată. Moleculele din rîndurile 2, 3, 4 nu mai prezintă acelaşi grad de ordonare. La lichidele polare, interacţiunile dintre molecule, datorite forţelor de polarizare şi inducţie, conduc la grade de ordonare mai avansate ale moleculelor în spaţiu. În acest caz structura lichidelor polare este determinată de constituţia chimică şi de mărimea moleculelor.

Amestecul omogen format din două sau mai multe substanţe se numeşte *soluţie*. Substanţa care dizolvă şi care predomină cantitativ se numeşte *solvent* sau *dizolvant*. Substanţele ce se dizolvă, deci se găsesc dispersate în solvenţi, se denumesc *solut* sau *solvat*.

Ansamblul de fenomene corespunzînd acţiunii solventului asupra corpului dizolvat constituie *dizolvarea*. Prin dizolvare legăturile existente între particulele de solut se desfac; în acelaşi timp se desfac şi legăturile dintre moleculele de solvent, luînd naştere alte legături, de data aceasta între particulele de solvent şi cele de solut. În acest mod structurile iniţiale ale solventului şi solutului sînt perturbate sau distruse, amestecul

lor devenind omogen. Dizolvarea reprezintă deci o sumă de acțiuni variate, greu de prevăzut, care depind atît de structura solventului cît și de aceea a solutului. Pînă în prezent nu există o teorie generală a dizolvării. O astfel de teorie ar trebui să prezinte un sistem — model cu ajutorul căruia să se poată determina cantitativ toate procesele fizice și/sau chi-

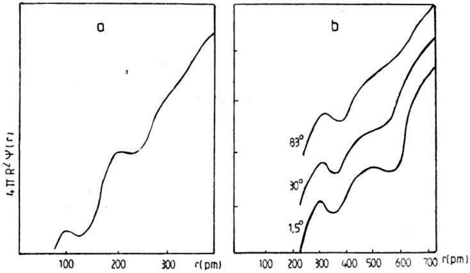


Fig. 5.1. Densitatea electronică radială într-un lichid nepolar (*a*) și în apă (*b*).

mice ce apar la dizolvare. Pentru anumite clase de solvenți au fost propuse însă concepte care reușesc să explice bine cantitativ și să predetermine comportamentul solventului și evoluția procesului de dizolvare. De cele mai multe ori un solvent nu posedă o singură proprietate care să explice dizolvarea sau reacțiile ce se produc în acel mediu, ci mai multe proprietăți, fiecare dintre ele intervenind într-o anumită măsură.

Unul dintre factorii importanți ai procesului de dizolvare îl constituie tendința generală a sistemului de particule de a trece într-o stare de dezordine mai avansată (cu entropie mai mare, ΔS pozitiv). Solutul se dispersează printre moleculele de solvent. Dar acest factor nu este întotdeauna determinant. Dacă ar fi doar această tendință, atunci orice lichid s-ar dispersa complet în alt lichid, deci ar trebui ca lichidele să fie complet miscibile unele cu altele, ceea ce nu se constată experimental. Pentru a se dispersa, particulele de solut trebuie să se desfacă unele de altele, iar pe de altă parte, moleculele de solvent trebuie să permită dispersarea solutului. Deci forțele de atracție dintre molecule trebuie să fie comparabile unele cu altele și doar în acest caz ele vor prezenta factorul predominant al dizolvării. De exemplu, hidrocarburile parafinice se dizolvă unele în altele, deoarece toate formează legături tip *van der Waals* (de dispersie). În aceste cazuri este valabilă vechea regulă: *similia similibus solvuntur* (ceea ce se aseamănă, se dizolvă reciproc). Dar o hidrocarbură nu se dizolvă în apă, întrucît diferența dintre forțele dezvoltate de cele

două tipuri de molecule este foarte mare și ele nu se pot compensa reciproc. Din acest motiv, lichidele polare nu sînt complet miscibile cu cele nepolare.

Dizolvarea gazelor sau a solidelor în lichide nu poate fi interpretată întotdeauna doar prin procese fizice, prin evaluarea forțelor *van der Waals* existente în anumite gaze solide, moleculare, sau lichide, forțe care sînt universale, nespecifice și nesaturate (în sensul că unirea a două molecule nu împiedică fiecare moleculă în parte să se unească cu o a treia moleculă ș.a.m.d.). Dizolvarea solidelor ionice necesită distrugerea rețelei cristaline, proces care reclamă energii mari ce pot fi furnizate doar de interacțiunile chimice dintre solvent și solut, interacțiuni care sînt specifice acestora, sînt dirijate în spațiu și saturate, generînd complecși moleculari mai mult sau mai puțin instabili. Din categoria acestor complecși fac parte asociațiile moleculare prin legături de hidrogen (v. cap. 3), complecșii pe bază de dipoli sau multipoli moleculari și complecșii cu transfer de sarcină.

Așa cum s-a precizat în cap. 3, există numeroase clase de compuși ca: apa, alcoolii, fenolii, aminele, acizii organici etc., capabili să formeze legături de hidrogen și, prin ele, complecși moleculari.

Se poate aprecia că legătura de hidrogen se formează ca o etapă intermediară în procesul de donare a unui proton de către un acid spre o bază *Brönsted:*

1) $A—H + :B$ 3) $A^{(-)} \ldots H^{(+)}—B$

2) $A^{\delta-}—H^{\delta+} \ldots\ldots :B$ 4) $A^- + H—B^+$

Legătura de hidrogen corespunde etapelor 2 și 3 din schema prezentată. Bazîndu-ne pe această accepțiune, ar trebui să existe o corelare între creșterea tăriei legăturii de hidrogen și cea a acidității donorului și bazicității acceptorului. Această corelare apare într-adevăr la compușii din aceeași clasă și este proporțională cu pK_a acestor compuși. Corelarea dispare la compararea compușilor din clase diferite. De exemplu, în formarea legăturii de hidrogen între metanolul deuterat CH_3OD și piridine sau amine alifatice se constată deplasări mai mari ale frecvenței O—D de către piridine, la bazicitate egală a acestora cu aminele [1].

Tăria legăturilor de hidrogen (mai slabă decît covalența și mai puternică decît forțele *van der Waals*) rezultă și din lungimea lor, între 260 și 310 picometri:

O—H.....O	270±10	N —H....O	304±13
O—H.....O^-	263±10	N^+—H....O	293±10
O—H.....N	288±13	N —H....N	310±13

Posibilitatea formării legăturilor de hidrogen între doi solvenți diferiți, permite miscibilitatea lor reciprocă și în același timp o explică. Astfel, solubilitatea apei, alcoolului metilic și a acidului formic, în acetonă sau dioxan, este determinată de scindarea legăturilor de hidrogen din substanța pură și formarea unor noi legături de hidrogen între moleculele solventului și cele ale substanței dizolvate.

Capacitatea de asociere a moleculelor prin legături de hidrogen va depinde de proprietățile de donor-acceptor de electroni ale moleculelor A—H. Se constată și o scădere a capacității de asociere la alcooli [2], fenoli [3], acizi carboxilici [4, 5] atunci cînd în radicalul A se introduc substituenți electronegativi, manifestată prin micșorarea gradului de asociere de la polimeri lineari, la dimeri.

Descrierea produșilor de asociere între molecule saturate valențial utilizează termenul de *complex molecular*, termen încă imperfect conturat. În ultimele 2—3 decenii au fost studiați numeroși asemenea complecși și deoarece ei iau naștere printr-o interacțiune slabă dintre un donor de electroni și alți compuși ce joacă rol de acceptor, ei au primit denumirea de *complecși de tip donor-acceptor* sau *complecși cu transfer de sarcină*. Există o chimie avansată a acestor complecși, redată în lucrări de sinteză [6] sau monografii [7] (v. și 5.5.7).

5.1. SOLVATARE (HIDRATARE). NUMĂR DE SOLVATARE (HIDRATARE)

Interacțiunea energetică și spațială între molecula sau ionul solutului și molecula de solvent, care face ca fiecare particulă de solut să se înconjoare cu molecule de solvent poartă denumirea de *solvatare*, iar dacă solventul este apa, de *hidratare*. Solvatarea determină în majoritatea cazurilor o contracție de volum, adică volumul soluției este mai mic decît suma volumelor componentelor. Acest fenomen este explicat prin faptul că moleculele de solvent se ordonează, se aranjează mai compact în jurul particulelor de solut.

Numărul de molecule de solvent care înconjură un ion poartă numele de *număr de solvatare* sau *de hidratare* (apa ca solvent). Se consideră că moleculele de apă din jurul ionului fac parte din două sfere: *sfera primară* reprezentată de moleculele de apă din imediata apropiere a ionului și *sfera exterioară* acesteia, ce conține molecule mai slab legate. Numerele de hidratare se referă la sfera primară și ele pot fi calculate cu ajutorul mecanicii statistice, utilizîndu-se rezultatele experimentale obținute prin determinări de mobilități ionice, entropii de hidratare, entalpii de hidratare, compresibilitate a lichidelor. În tabelul 5.1 sînt redate cîteva numere de hidratare.

Tabelul 5.1

Numere de hidratare pentru unii ioni

Ion	Numărul de molecule H_2O în prima sferă de hidratare (± incertitudine)	Numărul metodelor de cercetare care au furnizat aceste rezultate
Li^+	5±1	5
Na^+	5±1	5
K^+	4±2	2
Rb^+	3±1	4
F^-	4±1	3
Cl^-	1±1	3
Br^-	1±1	3
I^-	1±1	2

Pentru elementele din grupele A, datele experimentale nu permit să se tragă

concluzii definitive asupra numărului de molecule din jurul ionilor, deoarece proprietățile spectrale sau magnetice ale ionilor hidratați nu manifestă o dependență de natură simplă cu sferele de coordinare primară. Se acceptă ideea că la aceste elemente, cu unele excepții cum ar fi $[Mg(OH_2)_6]^{2+}$ sau $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ etc., există o sferă primară de hidratare cu legături predominant electrostatice (fig. 5.2).

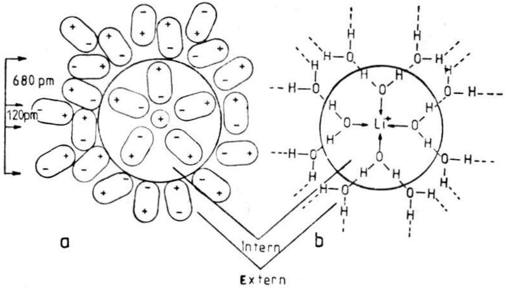


Fig. 5.2. Învelișuri de hidratare. Cation solvatat:
a — interpretare prin atracții electrostatice; *b* — interpretare prin legături coordinative.

O situație complet diferită o prezintă elementele din seriile tranziționale, deci cu orbitalii *d* și *f* în curs de completare. Proprietățile spectrale ale ionilor acestor elemente arată o dependență clară a absorbției luminii în domeniul vizibil, de simetria sferelor de coordinare și, de aceea, interpretarea acestora prin teoriile mecanic-cuantice este posibilă (v. cap. 3). În acest caz dizolvarea este însoțită de o reacție chimică între solvent și solut, cu formare de combinații complexe între ionul metalic de moleculele de solvent, legătura fiind coordinativă.

5.2. ENTALPIA DE DIZOLVARE ȘI DE HIDRATARE

Pentru a dizolva un cristal ionic în apă, procesul de hidratare trebuie să furnizeze energii comparabile cu energiile de rețea. De raportul celor două mărimi $\Delta H_{rețea}$ și $\Delta H_{hidratare}$ depinde dacă procesul este exoterm sau endoterm.

$$\Delta H_{dizolvare} = \Delta H_{rețea} + \Delta H_{hidratare}$$

În tabelul 5.2 sînt prezentate energii de hidratare ale unor ioni.

Se precizează că la soluții foarte diluate (1 mol solut la 200 moli solvent), entalpia de dizolvare este maximă și independentă de concentra-

Tabelul 5.2

Entalpii de hidratare ΔH_{hidr} pentru unii ioni [kj·mol^{-1}]

Ionul	ΔH_{hidr}	Ionul	ΔH_{hidr}	Ionul	ΔH_{hidr}	Ionul	ΔH_{hidr}
Li^+	—508	Be^{2+}	—2 395			F^-	—511
Na^+	—406	Mg^{2+}	—1 909	Al^{3+}	—4 606	Cl^-	—369
K^+	—314	Ca^{2+}	—1 578	Ga^{3+}	—4 669	Br^-	—342
Rb^+	—289	Sr^{2+}	—1 432			I^-	
Cs^+	—256	Ba^{2+}	—1 290				
H^+	—1 084	Zn^{2+}	—2 056	Cr^{3+}	—4 384	OH^-	—364
NH_4^+	—293	Cd^{2+}	—1 792	Fe^{3+}	—4 359	CN^-	—350
Tl^+	—322	Hg^{2+}	—1 821			NO_3^-	—255
Ag^+	—256	Fe^{2+}	—1 909				

ție. Energia de dizolvare poate fi calculată prin aplicarea ciclului *Haber-Born.* Valorile obținute reprezintă suma entalpiilor de hidratare ale cationului și anionului.

5.3. REGULI DE SOLUBILITATE

O serie de clase de combinații sînt dependente, din punctul de vedere al solubilității, de poziția elementului în sistemul periodic. De exemplu: în grupa IA, Li^+, cel mai mic cation din grupă are posibilitatea de a se apropia cel mai mult de partenerii săi anioni din rețeaua cristalină, conducînd astfel la rețele cristaline cu $\Delta H_{rețea}$ mare. Pe de altă parte, el leagă moleculele de solvent foarte tare ($\Delta H_{solv.}$ mare).

O dependență a solubilității de dimensiunea ionilor se exprimă astfel: cu cît cationul este mai mic cu atît:

— iodurile alcaline sînt mai solubile;
— sulfații metalici sînt mai solubili;
— fluorurile alcaline sînt mai greu solubile.

În general, stabilitatea învelișului de solvatare a cationilor dintr-o grupă scade cu creșterea numărului de ordine Z. Aceasta înseamnă de fapt o scădere a solubilității (tabelul 5.3).

Cationii mici formează cei mai stabili complecși cu anioni mici, în timp ce cationii mari realizează complecșii mai stabili cu anioni mari.

În figura 5.3 se prezintă relațiile dintre ΔH_{solv} și dimensiunea cationilor.

Anionii mai mari cu cîmpuri mai slabe vor fi aproape întotdeauna mai puțin solvatați. Polarizabilitatea anionilor influențează dependența solubilității de anion. Anionii mari mai ușor polarizabili, cum sînt cei de: Cl^-, Br^-, J^-, OH^-, CN^-, O_2^{2-}, S^{2-}, se deformează puternic în cîmpul cationilor mici. De aceea, halogenurile de argint sînt cu atît mai greu solubile cu cît anionul este mai mare, deci de la $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$.

Modificarea stabilității unor serii de complecși în funcție de mărimea lor

Tipul ionului complex	*pK* pentru complecșii de tip			
	MgX^{2-z}	CaX^{2-z}	SrX^{2-z}	BaX^{2-z}
MOH^+	2,58	1,30	0,82	0,64
MCH_3COO^+	0,82	0,77	0,44	0,31
$MCH_3CHNH_2COO^+$	1,96	1,24	—	0,77
$MC_2O_4^-$	3,43	3,00	2,54	2,33
$MP_3O_4^-$	3,31	3,47	3,35	3,25
$MP_4O_{12}^{2-}$	5,17	5,47	5,11	5,00
$MEDTA^{2-}$	8,69	10,59	8,63	7,76
MNC_3^+	0,00	0,28	—	0,92
MIO_3^+	0,72	0,89	1,00	1,05
MS_2O_3	1,84	1,98	2,04	2,33

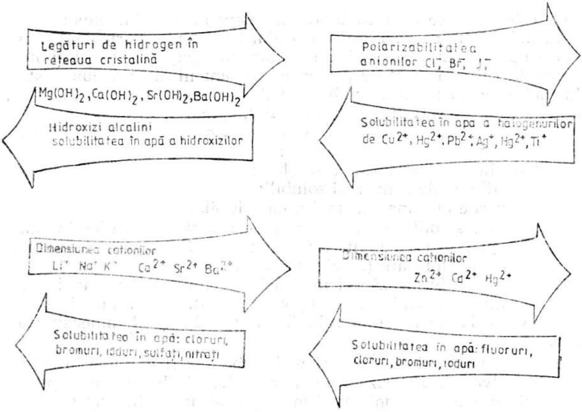


Fig. 5.3. Relații dintre $\Delta H_{hidratare}$, dimensiunea cationilor, polarizabilitatea anionilor sau legăturile de hidrogen din cristale și solubilitatea unor compuși.

Tabelul 5.4

Solubilitatea unor clase de combinații*

Ionii formați	Solubilitate	Constatări privind solubilitatea compușilor
Li^+, Na^+, K^+, HN_4^+	Solubili	Grupă cu combinații solubile. Excepție fac unii perclorați mai puțin solubili ($KClO_4$ este greu solubil în apă rece) și unele combinații complexe: $K_2[PtCl_6]$, $(NH_4)_2[PtCl_6]$; $(NH_4)_2[Co(NO_2)_6]$.
NO_3^-, ClO_3^-, CH_3COO^-	Solubili	Toți nitrații, clorații și acetații sînt solubili
Cl^-, Br^-, I^-	Predominant solubile	Clorurile sînt solubile exceptînd CuCl, AgCl, Hg_2Cl_2, TlCl, $PbCl_2$. Aceeași regulă este valabilă și pentru bromuri sau ioduri, dar $HgBr_2$, HgI_2 și BiI_3 sînt insolubile
F^-	Predominant solubile	Toate fluorurile sînt solubile cu excepția celor ale elementelor din grupa II A, II B și FeF_3, PbF_2
SO_4^{2-}	Predominant solubili	Toți sulfații sînt solubili cu excepția celor ai metalelor grupei II A, Hg^{2+}, Pb^{2+} ca și sulfații de Ag^+ și Hg_2^{2+}
CO_3^{2-}, PO_4^{3-}	Predominant insolubili	Toți carbonații sînt insolubili în afara celor ai metalelor alcaline și NH_4^+, care sînt solubili. (Aceeași regulă este valabilă pentru fosfații (Li_3PO_4 insolubil). Mulți bicarbonați: $Ca(HCO_3)_2$ sau $Ca(H_2PO_4)_2$ sînt solubili.
$(COO^-)_2$ $(CN)^-$	Predominant insolubili	Toți oxalații și cianurile sînt insolubile. Excepție compușii metalelor alcaline și ai NH_4
OH^-	Predominant insolubili	Hidroxizii sînt insolubili; excepție fac hidroxizii metalelor alcaline; cei de Ca, Sr, Ba, în această ordine, din ce în ce mai solubili
S^{2-}	Predominant insolubile	Toate sulfurile sînt insolubile în afara celor ale ionilor cu structură de gaz inert: Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+} în special cele din grupele IA, IIA, IIIA și ale NH_4^+
O^{2-}	Insolubili	Toți oxizii sînt insolubili cu excepția oxizilor metalelor alcaline și alcalino-teroase care sînt solubili ca urmare a unor reacții cu apa.

* *Solubil* = substanțele cu solubilitate mai mare ca lg/100 g $H_2O > 0{,}1$ m. *Insolubil* = substanțe cu solubilitate mai mare decît 0,1 g/100 g H_2O. *Puțin solubil:* $0{,}1 < S < 1$.

Anionii oxoacizilor ca CO_3^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^- care au structură simetrică nu sînt polarizabili decît în foarte mică măsură.

Formarea rețelelor cristaline cu legături de hidrogen explică, de asemenea, solubilitatea unor substanțe. Un exemplu îl constituie hidroxizii metalelor alcalino-teroase. Deoarece în $Mg(OH)_2$ solid există numeroase legături de hidrogen între anionii OH^-, $Mg(OH)_2$ este greu solubil. La ceilalți cationi Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, creșterea dimensiunii cationului face ca numărul legăturilor de hidrogen din rețea să scadă și cu aceasta, rețeaua cristalină este mai slabă, hidroxidul este mai solubil; $Ba(OH)_2$ este o bază la fel de tare ca hidroxizii alcalini. În tabelul 5.4 se prezintă solubilitățile unor clase de combinații.

5.4. INFLUENȚA TEMPERATURII ȘI PRESIUNII ASUPRA SOLUBILITĂȚII

Solubilitatea unui corp nu este determinată numai de factorii interni ai soluției (relații structurale și chimice dintre solvent și solut) ci și de condițiile fizice exterioare, în special de temperatură și presiune. Nu există o regulă absolut generală pentru a prezice dacă o dizolvare va decurge cu absorbție de căldură din exterior sau, din contra, cu degajare de căldură (exoterm). În general, atunci cînd dizolvarea este endotermă, solubilitatea solutului crește cu temperatura, iar la o dizolvare exotermă creșterea temperaturii micșorează solubilitatea.

Dizolvarea gazelor în lichide este dificil de prevăzut. De exemplu, heliul se dizolvă mai bine în benzen pe măsură ce crește temperatura, dar în aceleași condiții solubilitatea sa în apă scade (fig. 5.4).

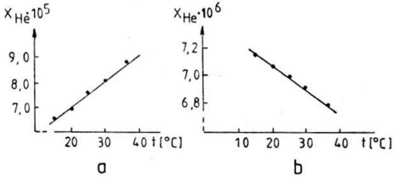


Fig. 5.4. Variația solubilității heliului în benzen (*a*) și în apă (*b*) în funcție de temperatură.

Influența presiunii se manifestă doar la dizolvarea gazelor în lichide. La dizolvarea fără reacție chimică, cum ar fi a O_2, N_2, H_2 în apă, cantitatea de gaz dizolvată este proporțională cu presiunea parțială a gazului (legea lui *Henry*). *Legea lui Henry* nu se mai aplică la dizolvarea gazelor care reacționează (chiar parțial) cu solventul, cum este cazul NH_3, HCl sau a CO_2 în apă. În acest caz, pentru a urmări influența presiunii

gazului trebuie determinate și studiate constantele de echilibru ale reacțiilor de dizolvare în funcție de presiuni parțiale, ca la orice reacție chimică.

5.5. CLASIFICAREA SOLVENȚILOR

Proprietățile extraordinar de variate ale lichidelor fac extrem de dificilă o clasificare a lor. De aceea, se preferă să se împartă solvenții în clase, după unele proprietăți cît mai generale sau cît mai utile pentru practică.

Astfel, după natura legăturilor chimice dintre particulele constitutive, solvenții pot fi moleculari sau ionici. Ținînd seama de interacțiunea solvent-substanță dizolvată, deosebim solvenți *disocianți* și *ionizanți*. O clasă aparte o constituie lichidele autoionizante, iar utilizarea conceptului donor-acceptor la lichide și la soluții a deschis noi orizonturi sintezei chimice prestabilite, ca și explicării mecanismelor de reacție și, de aceea, clasificarea solvenților după această proprietate este deosebit de utilă pentru practică.

5.6. SOLVENȚI MOLECULARI ȘI IONICI

Clasificarea în solvenți moleculari și ionici are la bază natura particulelor din solvent.

Solvenții moleculari sînt lichidele care în stare pură sînt constituite în măsură esențială din molecule. În această clasă s-ar încadra apa — la care concentrația în ioni H^+ și OH^- este de 10^{-7} moli$\cdot l^{-1}$, acidul acetic anhidru — concentrație în ioni 10^{-7} moli$\cdot l^{-1}$, $HgBr_2$ — concentrație în ioni $10^{-3,9}$ moli$\cdot l^{-1}$.

Solvenții ionici sînt constituiți din ioni: topiturile sărurilor ionice tip NaCl, $Na^+AlCl_4^-$ amestecul $H_2O+H_2SO_4$ (de fapt H_3O^+ și HSO_4^-), soluții concentrate de săruri disociate etc.

5.7. SOLVENȚI PROTICI ȘI APROTICI

Ținînd seama de interacțiunea solvenților cu anionii și cationii, Parker împarte solvenții în *protici* și *aprotici* [8]. Solvenții protici ca: apa, acidul acetic, amoniacul, acizii carboxilici, alcoolii sau aminele nesubstituite solvatează anionii prin legături de hidrogen.

Solvenții aprotici nu formează legături de hidrogen, aceștia pot fi aprotici nepolari (cu $\varepsilon<15$, $\mu\leqslant 2D$): hidrocarburi, derivați halogenați ai hidrocarburilor, CS_2, amine terțiare, sau solvenți aprotici dipolari (cu $\varepsilon>15$, μ=O—2D): sulfoxizi, amide N—N disubstituite, nitrili, cetone, nitroderivați.

Clasificarea lui *Parker* deși nu este netă, are meritul de a sublinia rolul important pe care-l joacă solvenții aprotici dipolari în solvatarea anionilor și cationilor.

5.8. SOLVENȚI DISOCIANȚI ȘI IONIZANȚI [9]

Solvenți disocianți. Proprietatea disociantă a solvenților reprezintă capacitatea acestora de a separa ionii din perechile sau asocierile de ioni preexistente în soluție sau în cristalele ce posedă structură ionică. Prin disociere, ionii se separă, solvatîndu-se

$$C^+A^- \rightleftharpoons C^+ {}^+A^- \rightleftharpoons C^+_{aq.} + A^-_{aq.} \text{ unde } \begin{array}{l} C^+ = \text{cation} \\ A^- = \text{anion} \end{array}$$

Constanta acestui echilibru este:

$$K_d = \frac{[C^+]\,[A^-]}{[CA]}$$

și va fi cu atît mai mare cu cît disocierea va fi mai avansată.

O caracteristică importantă a capacității de dizolvare a oricăror solvenți o reprezintă constanta dielectrică ε, definită de raportul dintre tăria cîmpului în vacuum și în mediul respectiv:

$$\varepsilon = \frac{E_{vacuum}}{E_{lichid}}$$

ε are întotdeauna valori mai mari decît 1, deoarece lichidul va slăbi cîmpul dintre particule printr-o măsură mai mare, deci

$$E_{vacuum} > E_{lichid}$$

Se știe că două sarcini electrice e_1 și e_2 situate la distanța r una de alta, într-un cîmp omogen de constantă dielectrică ε, exercită una asupra celeilalte o forță coulombiană:

$$F = \frac{e_1 e_2}{4\pi\varepsilon r^2} \qquad (5.1.)$$

Dacă cele două sarcini au același semn, F este o forță de respingere; dacă au semne diferite F va reprezenta o atracție. Se constată, din ecuația (5.1), că forța F este cu atît mai mare cu cît ε este mai mică. Deci solvenții cu o constantă dielectrică mică permit asocierea între moleculele lor. Astfel de solvenți au forță mică de dizolvare.

Dimpotrivă, la o constantă dielectrică mare, forța de atracție între particule încărcate electric diferit va fi mică, particulele au mare mobilitate. Prezența unor ioni în acești solvenți va conduce la o mare mobilitate a ionilor, deci la o mare putere de dizolvare.

În tabelul 5.5 se prezintă constantele dielectrice ale unor solvenți. În general, la $\varepsilon > 30$ capacitatea disociantă este mai mare și compușii io-

Tabelul 5.5

Constante dielectrice ale unor solvenți

Solventul	Constanta dielectrică, ε	Solventul	Constanta dielectrică, ε
Metilformamidă	182,4	Etanol	24,3
Metilacetamidă	169,7	Amoniac	22,0
Acid cianhidric	118,3	*n*-Propanol	20,1
Acid sulfuric	110,0	Acetonă	20,7
Formamidă	109,0	Piridină	12,3
Apă	**78,54**	Dicloretenă	10,3
Acetonitril	36,7	Acid acetic	6,2
Dimetilformamidă	36,7	Clor benzen	5,6
Nitrometan	35,9	Cloroform	4,8
Nitrobenzen	34,8	Benzen	2,3
Metanol	32,6	1,4 Dioxan	2,2

nici sînt complet disociați. Pentru solvenți cu $\varepsilon < 10$ solutul rămîne în cea mai mare parte sub formă de agregate de ioni. Ionii liberi din aceste soluții sînt neglijabili față de concentrația moleculelor de solut. Ionii de solut exercită, la rîndul lor, o puternică scădere a constantei dielectrice a apei (studii efectuate cu spectroscopia de microunde: 10^8—10^{11} Hz în soluții de clorură de sodiu). Aceasta se datorește micșorării gradului de libertate și a rotației moleculelor de apă în jurul ionilor, astfel încît acestea nu se mai pot orienta corespunzător în cîmpul exterior al ionilor. Nu s-a constatat pînă acum o strînsă dependență între ε și capacitatea de ionizare a solvenților. Se pare deci că interacțiunile dintre moleculele de solvent și ionii solutului nu sînt exclusiv de natură electrostatică.

Solvenți ionizanți. Capacitatea ionizantă a solvenților este o proprietate caracteristică mai ales a lichidelor polare. Conform structurii sale, solventul acționează fie ca acceptor, fie ca donor de perechi de electroni, transformînd astfel legăturile dintre atomii solutului din covalențe sau predominant covalente, în legături ionice și provocînd ionizarea moleculelor. Se spune despre acești solvenți că sînt „activi".

De exemplu, moleculele de apă acționează asupra legăturii covalente dintre hidrogen și clor din molecula acidului clorhidric, ionizîndu-l:

$$\mathrm{C{-}A + S \rightarrow C_S^+ + A_S^+} \text{ — într-un solvent oarecare}$$

$$\mathrm{C{-}A + H_2O \rightarrow C_{aq}^+ + A_{aq}^-} \text{ — în apă.}$$

Dacă solventul are constantă dielectrică mică, ionii formați se găsesc asociați între ei sub formă de agregate ionice.

Separarea anionilor de cationi este posibilă doar în solvenți cu ε foarte mare. Acest proces se produce în două etape, presupunînd că se pornește de la solutul nedizolvat:

1) formarea de asocieri ionice, determinată în cea mai mare parte de proprietățile coordinative ale solventului. Formarea asocierilor este cu atît mai mare cu cît interacțiunea ion-solvent este mai mare;

2) separarea asocierilor ionice în cationi și anioni solvatați relativ independenți, determinată de constanta dielectrică a solventului. Distincția netă dintre caracterul ionizant al solvenților care determină scindarea legăturilor covalente cu formarea de ioni și caracterul disociant al solvenților ce provoacă disocierea perechilor în ioni liberi a fost efectuată pentru prima dată de către Hammett [10]. El a arătat că ionizarea unei legături R—X are loc datorită formării unei legături coordinative sau a unei legături de hidrogen între solvent și gruparea X care conține perechi de electroni neparticipanți, precizînd că influența constantei dielectrice asupra ionizării este mică. Formarea legăturilor coordinative cu solventul a fost temeinic demonstrată de Ingold, Hughes și alții.

Pentru ca o legătură covalentă să se rupă este necesar ca moleculele de solvent să declanșeze forțe de legătură care să compenseze energetic procesul. Dar o dată legătura ionizată, se formează 2 ioni, iar separarea acestora va fi favorizată de către constanta dielectrică a solventului. Deci solvatarea constituie factorul de declanșare a ionizării, în timp ce constanta dielectrică a solventului reprezintă un factor de reglare al acestui proces. Cu cît constanta dielectrică a solventului este mai mare cu atît disocierea ionilor va fi mai puternică.

Scindarea legăturii M—X cu formarea ionilor se realizează prin trecerea electronilor de legătură la un singur centru, formîndu-se anioni. Se realizează astfel o scindare heterolitică a legăturii (la o scindare homolitică se vor forma 2 radicali). Heteroliza se poate realiza printr-un atac nucleofil al unui solvent donor D asupra atomului M sau printr-un atac electrofil al unui solvent acceptor A asupra grupării X (care are perechi de electroni neparticipanți):

$$D \curvearrowright M^{\delta+} — X^{\delta-}$$

$$M^{\delta+} — X^{\delta-} \curvearrowright A^{-}$$

Dacă ionii formați sînt stabilizați prin solvatare, atunci legătura se rupe:

$$(CH_3)_3SnI + D \rightleftharpoons [(CH_3)_3SnD]^+ + I^-$$

$$(C_6H_5)_3CCl + A \rightleftharpoons [(C_6H_5)_3C]^+ + [ACl]^-$$

Compușii anorganici sînt ionizați de obicei prin atac nucleofil al solventului donor. La compușii organici atacul nucleofil la atomul de carbon este mai dificil, acesta fiind tetracoordinat și nemaiavînd orbitali liberi pentru formarea legăturii coordinative cu solventul donor. De aceea, ionizarea compușilor organici se realizează frecvent prin atacul electrofil al unui acceptor.

Cînd solventul are ε mic se formează perechi de ioni

$$D + M—X \rightleftharpoons DM^+, X^-$$

$$M—X + A \rightleftharpoons M^+, AX^-$$

Dacă solventul are ε mare, perechile de ioni formate se vor separa:

$$DM^+, X^- \rightleftharpoons DM^+ + X^-$$

$$M^+, AX^- \rightleftharpoons M^+ + AX^-$$

Spre exemplu, amoniacul este un donor mai puternic decît apa, dar are $\varepsilon_{NH_3} = 22$, iar $\varepsilon_{H_2O} = 81$. HCl se dizolvă în ambii solvenți cu o ionizare aproximativ egală, dar tăria acidă în apă este mai mare.

În absența unei solvatări puternice, chiar la o constantă dielectrică mare, nu se constată ionizarea legăturii covalente. Spre exemplu acrilonitrilul $\varepsilon = 37$ sau nitrobenzenul $\varepsilon = 35$ nu au caracter de donori; din această cauză ei nu pot ioniza clorura de trifenilmetil, în timp ce crezolul cu $\varepsilon = 5$ dar cu caracter donor pronunțat, ionizează clorura de trifenilmetil cu formare de perechi de ioni.

La atacul necleofil se va ioniza legătura M—X dacă stabilitatea cationului format DM^+ este mai mare ca a moleculei M—X neionizate. Tăria legăturii de coordinare $D—M^+$ va depinde de tăria donorului și acceptorului, de efectul static al substituenților și de interacțiuni specifice, cum ar fi legăturile de hidrogen. Puterea ionizantă a solvenților va depinde de donicitatea lor. Substituenții au influența lor. Spre exemplu, în cei mai mulți solvenți Co^{2+} coordinează 6 molecule, dar în hexametilfosfortriamidă (HMPT) un solvent puternic donor, Co^{2+}, coordinează 4 molecule $[Co(HMPT)_4]^{2+}$, deoarece mărimea moleculei nu permite coordinarea a 6 molecule.

Atacul electrofil conduce la ionizarea trifenil-clor-metanului. În mulți solvenți, printre care și în acetonitril, $(C_6H_5)_3CCl$ este dizolvat molecular; adăugarea de acceptori cum sînt acizii *Lewis* conduce la ionizarea moleculei. Pe de altă parte, în solvenți acceptori puternici ca HCl, $AsCl_3$ sau H_2SO_4 se constată o ionizare însemnată a $(C_6H_5)_3CCl$, carbocationul de trifenilmetil format se stabilizează prin conjugare.

Solventul și perechile de ioni. Formarea perechilor de ioni influențează puternic reactivitatea chimică. Ionizarea legăturii covalente C—A poate conduce la ioni A^- și C^+, care, în funcție de natura solventului (de *T* sau *P*) pot să se structureze în mai multe moduri:

(C^+A^-) pereche de ioni intimă sau de contact;

(C^+A^-S) pereche de ioni de contact solvatată în exterior;

(C^+SA^-) pereche de ioni separată de solvent;

(C^+SA^-S) pereche de ioni separată de solvent și solvatată în exterior.

Spectrele de absorbție ale perechilor de ioni de contact sînt diferite și ele servesc studiilor în soluții.

Formarea perechilor de ioni [11] în sistemele de reacție prezintă o importanță fundamentală deoarece ele influențează echilibrele de ionizare ale legăturii covalente, cinetica reacției, stereochimia reacției.

În toate sistemele în care apar ioni pe parcursul unei reacții, este imposibil să se studieze mecanismele fără a cunoaște formarea și structura perechilor de ioni.

În solvenți neapoși, mulți electroliți tari sînt doar parțial disociați. S-a stabilit astfel că NaCl în NH_3 lichid are aceeași constantă de disociere ca a acidului acetic în apă [12].

S-a amintit faptul că doar solvenții cu constanta dielectrică mare sînt capabili să separe ionii, să învingă atracția electrostatică dintre anion și cation. Se admite că în solvenții cu ε mai mic ca 10—15, nu există practic ioni liberi, în schimb în cei cu $\varepsilon > 30—40$ aproape toți ionii sînt liberi, la concentrații mici desigur. Situația se complică încă mai mult la solvenții cu ε mediu, unde echilibrul de disociere

$$C^+A^- \rightleftharpoons C^+ + A^-$$

este deplasat spre dreapta sau spre stînga, în funcție de solut. Astfel, în acetonă $\varepsilon = 21$, halogenurile de litiu sînt electroliți slabi, dar cele de terametilamoniu sînt puternic disociate. Cum o pereche de ioni este constituită datorită forțelor de atracție electrostatică, variația ΔG^0 la disociere va da tăria legăturii [13].

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{disoc} = -\ln K^0_{disoc} + \frac{e^2}{(r_1+r_2)\varepsilon kT} + \frac{\mu e^2}{d^2 \varepsilon kT} \qquad (5.2)$$

unde K^0_{disoc} reprezintă constanta de disociere a perechii de ioni fără sarcină (care ar forma două particule neutre asemănătoare ionilor); k — constanta lui *Boltzman;* ε — constanta dielectrică a solventului; r_1 și r_2 — razele ionilor; μ — momentul de dipol (dacă ionii nu sînt perfect sferici).

Asocierea celor 2 ioni reprezintă un dipol, iar atracția cu un al treilea va fi însoțită de scăderea energiei electrostatice. La fel se va întîmpla cînd două asociații de ioni se vor alipi formînd un dimer. Scăderea energiei electrostatice se realizează în continuare dacă se adiționează alți dipoli și procesul se sfîrșește cu formarea cristalului sării. Procesul descris trebuie înțeles în sensul că forța de atracție dintre cei doi ioni nu rămîne concentrată între ioni ci se redistribuie în jurul ionilor, ajungînd ca în cristal distribuirea energiei electrostatice să fie perfect simetrică direcțional.

Structura perechilor de ioni solvatate în solvenți cu ε mic este complicată datorită existenței mai multor echilibre de asociere: ioni liberi, perechi de ioni, tripleți și quadrupleți ionici, agregate ionice mai mari separate de solvent sau asocieri tip C^+SA^- etc. Fiecare dintre aceste specii participă la reacție cu o constantă de viteză proprie și o anume stereospecificitate. Echilibrele dintre specii sînt influențate și de prezența unor alți ioni, de temperatură și, desigur, de solvent.

Pînă în prezent s-a reușit să se stabilească deplasări ale benzilor de absorbție în funcție de polaritatea solventului, deplasare atribuită unui transfer de sarcină către solvent. S-a stabilit apoi, pentru perechi de ioni ce conțin anioni organici de obicei voluminoși, exemplu săruri de fluorenil cu cationi alcalini, existența unor schimbări ale maximelor de absorbție în funcție de temperatură, atribuite existenței perechilor de ioni intime în echilibru cu perechi separate de solvent.

La concentrații mici există un număr mic de ioni liberi. Presiunea mare — pînă la 5 000 atm — conduce la deplasarea echilibrului spre pe-

rechi separate prin solvatare, care reduc volumul soluției cu 10%. Pentru o asemenea reducere de volum în solventul pur este necesară o presiune de doar 2 000 atm, astfel că forțele care determină comprimarea solventului în jurul perechilor de ioni sînt considerabile. Existența moleculelor de solvent intercalate între perechile de ioni a fost demonstrată prin spectre RMN ale sărurilor de fluorenil în THF sau în eteri și polieteri [14].

Solvenți autoionizanți. Conceptul autoionizării solventului [15] ia drept criteriu de bază faptul că o parte dintre moleculele solventului se scindează în ioni (scindarea heterolitică). Unul dintre ioni se transferă apoi la o altă moleculă de solvent, astfel că rezultatul final este formarea de anioni și de cationi. Ionii formați pot fi apoi solvatați. Autoionizarea solventului se completează foarte bine cu teoria ionotropă, în care se consideră transferul de ion drept proces fundamental (v. cap. 6). Astfel, s-a constatat, în diferiți solvenți, că ionul transferat este H^+, O^{2-}, S^{2-}, F^-, Cl^-, Br^-, I^-.

Tăria autodisocierii se exprimă cantitativ prin produsul ionic: la apă $pK_w=14$, la amoniac $pK_s=33$, iar la acid sulfuric $pK_s=-7$.

Electroliții dizolvați într-un solvent care autoionizează se denumesc după natura ionilor solventului (denumiri prezentate în capitolul reacții acid-bază).

Teoria autoionizării solventului a contribuit foarte mult la cercetarea sistematică a solvenților nepolari, precum și la sinteza și analiza chimică.

Se dau în continuare exemple de sinteze anorganice. După reacția:

$$Mg_2Si+4NH_4^+ \rightarrow 2Mg^{2+}+SiH_4+4MH_3$$

se poate prepara monosilan prin acțiunea unui acid NH_4Br asupra siliciurii de magneziu în amoniac lichid. Se obțin randamente mai ridicate decît dacă s-ar lucra cu apă ca solvent.

În trifluorură de bor BF_3, solvent ce se caracterizează prin proprietăți puternice de agent ionizant și fluorurant, s-a preparat pentru prima dată hexafluorobismutați și tetrafluoroaurați. Sistemul de reacție a fost ales dintr-un solvoacid $[BrF_2][AuF_4]$ și o solvobază $Ag[BrF_4]$.

$$[BrF_2][AuF_4]+Ag[BrF_4] \rightarrow Ag[AuF_4]+2BrF_3.$$

O serie de compuși metalici care conțin anionii de solvent manifestă proprietăți amfotere, analog cu comportarea hidroxizilor slab bazici în apă. În amoniac lichid se poate prepara $Al(NH_2)_3$ ca precipitat, prin acțiunea soluției de amidă de potasiu KNH_2. La adăugarea de KNH_2 în exces se produce formarea unui complex solubil

$$Al(NH_2)_3+NH_2^- \rightarrow [Al(NH_2)_4]^-$$

La introducerea unei solvobaze în sistem (ca NH_4Cl), aceeași combinație se va dizolva prin neutralizarea ionilor amidă

$$Al(NH_2)_3+3NH_4^+ \rightarrow Al^{3+}+6NH_3.$$

Ionul amidă reacţionează în amoniac lichid ca o bază mai puternică, comparativ cu ionul hidroxil în apă. De aceea, în amoniac lichid se pot prepara complecşi amidă pentru unele elemente, ai căror hidroxocomplecşi mononucleari nu se cunosc, cum ar fi $K_2[Zr(NH_2)_6]$.

Reacţiile de solvoliză în solvenţi ionizanţi sînt deosebit de importante în sinteza anorganică. Se pot obţine scindări ale unor legături polare printr-o interacţiune cu solventul, iar concomitent se adiţionează fragmente de solvent. De exemplu, în apă se scindează HCN în CO şi NH_3 în prezenţa H_2SO_4 concentrat:

$$HC^{(+)}\equiv N^{(-)} \xrightarrow{H_2O} HC(OH){=}NH \xrightarrow{H_2O} HC(OH)_2{-}NH_2 \xrightarrow{H_2O} HC(OH)_3+NH_3$$

Acidul ortoformic $HC(OH)_3$ este instabil şi scindează apă intramolecular, trecînd în acid formic HCOOH care sub influenţa deshidratantă a H_2SO_4 trece în anhidrida sa CO. Produsele finale sînt CO şi $(NH_4)_2SO_4$.

În prezenta unei baze, NaOH concentrat şi cald, NaCN se scindează hidrolitic cu formarea HCOONa şi NH_3.

În amoniac lichid se prepară diamida acidului sulfuros prin ammonoliza clorurii de tionil:

$$SOCl_2+2NH_3 \longrightarrow OS(NH_2)_2+2NH_4^+ +2Cl^-$$

Analog, decurge scindarea solvolitică a percloraţilor în N_2O_4 lichid, cu formarea percloratului de nitrosil:

$$Mg(ClO_4)_2+2N_2O_4 \longrightarrow Mg(NO_3)_2+2NOClO_4$$

5.9. CONCEPTUL DONOR-ACCEPTOR DE PROTONI

Numeroşi solvenţi posedă însuşirea de a transfera protoni H^+ la un acceptor oarecare sau de a accepta protoni care să se combine cu moleculele sale. Pe această clasă de solvenţi a dezvoltat Brönsted teoria sa acid-bază [16]. Protonul liber nu poate exista în apă datorită echilibrului

$$H^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+$$

pentru care entalpia de formare este de 1 092 $kJ \cdot mol^{-1}$, iar admiţînd că energia liberă corespunzătoare este de acelaşi ordin de mărime ($\Delta G^0 = -RT \ln K$), atunci pentru 298 K se obţine o valoare a constantei de echilibru de:

$$K=10^{200}$$

ceea ce este echivalent cu a afirma că în soluţie, nu mai există protoni liberi.

Pentru a aprecia tăria proprietăţilor de acid şi de bază se utilizează constantele de autoprotoliză ale solventului precum şi constantele de aciditate şi de bazicitate. Valorile pK prezentate în anumite tabele se

referă la apă drept sistem standard, deci pentru a avea valori comparabile se privește protoliza moleculelor solventului în două direcții.

ca acid: $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

ca bază: $HA + H_2O \rightleftharpoons H_2A^+ + OH^-$

Echilibrele protolitice sînt:

— constanta de aciditate a solventului $K_a(HA) = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}$

— constanta de bazicitate a solventului $K_b(HA) = \frac{a_{H_2A^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{HA}}$

Activitatea apei (fiind în exces) a fost luată egală cu unu $a_{H_2O} = 1$.

Solvenții protonici manifestă proprietăți de autoprotoliză, cu formarea cationilor de lioniu: H_2A^+ și a anionilor de liat: A^-:

$$HA + HA \rightleftharpoons H_2A^+ + A^-$$

Constanta de echilibru a acestui proces nu este altceva decît produsul ionic al solventului

$$K_{HA} = a_{H_2^A}{}^- \cdot a_{A^-}$$

Constantele de aciditate și de bazicitate ale solvenților permit împărțirea acestora în diferite clase:

— Solvenți amfiprotonici (sau amfiprotici): pot autoioniza avînd proprietăți acide și bazice, caracterizate prin pK_a și pK_b.

— Solvenți aprotonici (sau aprotici): ionizează extrem de slab, practic se consideră că nu ionizează.

În cadrul ambelor grupe se disting solvenți bazici, neutri sau acizi. Solvenții bazici au caracterul de acceptor de proton predominant; cei acizi sînt capabili să doneze protoni, iar solvenții neturi posedă ambele caractere în măsură aproximativ egală (tabelul 5.7). La solvenții aprotonici caracterul bazic este predominant, deoarece posedă de obicei un atom de oxigen, de sulf sau de azot în moleculă capabili să accepte protoni. Din această clasă fac parte dimetilsulfoxidul sau dimetilformamida, mult utilizați în sinteza anorganică.

Asemănător apei există numeroase alte lichide care au capacitate autoionizantă prin cedare-captare de protoni. Se dau exemple în tabelul 5.6.

Solvenții protonogeni au capacitatea de a ceda protoni, ei sînt deci acizi *Brönsted*. Similar, se vor deosebi solvenți protonofili, adică acceptori de protoni și solvenți aprotonici. La fel cu substanțele amfotere, vor exista și solvenți amfiprotonici. Din datele prezentate în tabelul 5.6 se constată că doar solvenții cu aciditate sau bazicitate pronunțată au capacitate autoprotolitică.

Din tabelul 5.6, se mai remarcă constante de autoprotoliză relativ mici la solvenții bazici și relativ mari la solvenții acizi. Este utilă, de asemenea, și clasificarea prezentată în tabelul 5.7, în solvenții amfiprotici și

Tabelul 5.6

Reacții autoprotolitice ale unor solvenți

Specificație	Acid	Bază	Acid conjugat, ion lioniu	Bază conjugată, ion liat	K autoprotoliză
Protogeni	$H_2SO_4+H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^-$				$K=1\cdot10^{-5}$
	$HCOOH+HCOOH \rightleftarrows HCOOH_2^+ + HCOO^-$				$K=5\cdot10^{-7}$
	$CH_3COOH+CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^-$				$K=2{,}5\cdot10^{-13}$
Amfiprotici	$H_2O+H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$				$K+1\cdot10^{-14}$
	$CH_3OH+CH_3OH \rightleftarrows CH_3OH_2^+ + CH_3O^-$				$K=2\cdot10^{-17}$
	$C_2H_5OH+C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5O^-$				$K=8\cdot10^{-20}$
Protofili	$HCONH_2+HCONH_2 \rightleftarrows HCONH_3^+ + HCONH^-$				$K=1\cdot10^{-17}$
	$NH_2-NH_2+NH_2-NH_2 \rightleftarrows NH_2-NH_3^+ + NH_2-NH^-$				$K=2\cdot10^{-25}$
	$NH_3+NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$				$K=3\cdot10^{-33}$

Tabelul 5.7

Solvenți aprotici și amfiprotici

Specificație	Acizi	Bazici	Neutri
Solvenți amfiprotici	H_2SO_4, HCOOH CH_3COOH C_2H_5COOH C_6H_5OH	NH_3, $C_4H_9NH_2$ $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$, $HCONH_2$	H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, $HO-CH_2-CH_2-OH$, $HOCH_2-CH_2OCH_3$
Solvenți aprotici	CH_3NO_2 $CH_3CH_2NO_2$	C_5H_5N (piridină) HCON $(CH_3)_2$ (DMF) CH_3SOCH_3 (DMSO)	C_6H_{14}, C_6H_6 CCl_4, $CHCl_3$, $ClCH_2CH_2Cl$, $(C_2H_4)_2O$ (THF) 1,4 — Dioxan CH_3COCH_3, CH_3CN, $C_6H_5NO_2$ $CH_3COOC_2H_5$

aprotici, fiecare categorie avînd exemple de lichide cu caracter acid, bazic sau neutru.

De adăugat că fiecare solvent discutat mai sus, în afara proprietăților sale de acceptor sau donor de proton posedă și o constantă dielectrică care acționează disociant asupra solutului.

5.10. CONCEPTUL DONOR-ACCEPTOR DE PERECHI DE ELECTRONI

Extinderea teoriei *Lewis* [17] asupra acizilor și bazelor (acizii sînt particule capabile să accepte perechi de electroni deci acceptori, iar bazele — sînt particule capabile să cedeze perechi de electroni, deci donori) a condus la importante dezvoltări, ambele plecate de la dorința de a exprima cantitativ tăria acizilor și bazelor *Lewis*, precum și de a prevedea sensul desfășurării unor reacții.

Deosebit de fructuoasă s-a dovedit *teoria lui Pearson* asupra acizilor și bazelor dure și moi, conceptul HSAB, expus la capitolul reacții acid-bază și care se aplică și la solvenți [18].

O altă dezvoltare importantă aparține lui Gutmann [19]. El pornește de la accepțiunea că fiecare solvent poate funcționa ca acid sau bază, ca acceptor sau donor, în funcție de tăria acid-bază a solutului cu care interacționează. Spre exemplu, apa este un donor (bază) cînd solvatează un cation și un acceptor cînd solvatează un anion:



Se consideră că intensitatea interacțiunii solvent-solut depinde de forța de donor și acceptor deci de tăria acid-bază *Lewis* a solventului și solutului. Cum relativizarea tăriei acid-bază este deplină, efectuîndu-se la fiecare pereche solvent-solut, Gutmann [20] introduce o scară relativă, alegînd pentaclorura de stibiu $SbCl_5$ drept acceptor de referință față de care se vor compara toți donorii. Interacțiunile donori-$SbCl_5$ se măsoară prin determinarea valorilor ΔH și ΔG ale reacțiilor corespunzătoare în solvenți inerți. Ca solvent a fost ales 1,2-dicloretanul. Astfel se stabilește reacția:

$$D + SbCl_5 \rightleftharpoons D.SbCl_5 \quad -\Delta H_{D.SbCl_5} \quad (5.3)$$

Logaritmul constantei de echilibru a reacției de mai sus variază liniar cu $-\Delta H_{D.SbCl_5}$, așa cum se poate constata din figura 5.5.

Este permisă utilizarea numai a valorilor ΔH în loc de ΔG, deoarece în aceste reacții entropia este practic constantă.

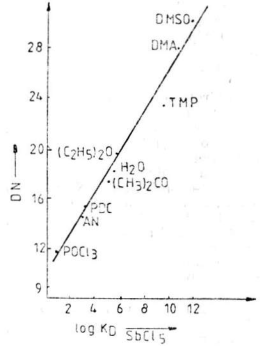


Fig. 5.5. Relația între donicitate DN și log $k_{D.SbCl_5}$ în cazul unor donori.

Tabelul 5.8

Numere donoare DN ale solvenților

Solvent	*DN*
1,2-Diclor etan	—
Benzen	0,1
SO_2Cl_2	0,1
$SOCl_2$	0,4
CH_3COCl	0,7
Carbonat de tetracloretilenă (TCEC)	0,8
C_6H_5COF	2,3
C_6H_5COCl	2,3
Nitrometan (NM)	2,7
Carbonat de dicloretilenă (DCE)	3,2
Nitrobenzen (BN)	4,4
$(CH_3CO)_2O$	10,5
$PCCl_3$	11,7
C_6H_5CN	11,9
$SeOCl_2$	12,2
CH_3CN (AN)	14,1
Sulfolan	14,8
Dioxan	14,8
$C_6H_5CH_2CN$	15,1
Etilen sulfit	15,3
i-Butironitril	15,4
C_3H_7CN	16,1
Carbonat de etilenă	16,4
$C_6H_5POF_2$	16,4
CH_3COOCH_3	16,5
n-Butironitril	16,6
Acetonă (AC)	17,0
$CH_3COOC_2H_5$	17,1
Apă (gaz)	18,0
$C_6H_5POCl_2$	18,5
$(C_2H_5)_2O$	19,2
Tetrahidrofuran (THF)	20,0
$(C_6H_5)_2POCl$	22,4
Trimetilfosfat (TMP)	23,0
Tributilfosfat (TBP)	23,7
Dimetoxietan	24,0
Dimetilformamidă	26,6
N-Metil-ε-caprolactamă (NMC)	27,1
N-Metil-2-pirolidonă (NMP)	27,3
Dimetilanilină (DMA)	27,8
Dimetilsulfoxid (DMSO)	29,8
Dietilformamidă	30,9
Dietilacetamidă	32,2
Apă (lichid)	33,0
Piridină	33,1
Hexametilenpentamină (HMPA)	38,8
Hidrazină	44,0
Etilendiamină	55,0
Etilamină	55,5
t-Butilamină	57,0
Amoniac	59,0
Trietilamină	61,0

S-a denumit — $\Delta H_{D \cdot SbCl_5}$ *număr donor*, DN_{SbCl_5} = =(*DN*)= *donor number)* sau *donicitate*, *Dn*, sau încă *intensitatea donoare*.

Numărul donor măsoară astfel tăria bazei *Lewis*. Donicitatea reprezintă suma tuturor interacțiunilor donorului cu $SbCl_5$.

Deoarece 1,2-dicloretanul este inert față de $SbCl_5$ el are *DN*=0. Ceilalți solvenți uzuali au *DN* pînă la 61, așa cum se vede din datele tabelei 5.8.

Similar s-a procedat la stabilirea proprietăților relative ale acceptorilor, introducîndu-se noțiunea de *număr acceptor AN* (acceptor number), alegîndu-se drept donor standard trietilfosfinoxidul (tabelul 5.9). Față de aceasta s-au determinat valorile deplasărilor chimice din spectrele RMN ale nucleului ^{31}P din diferiți solvenți

$$Et_3P{=}O \curvearrowright \text{solvent}$$

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 5.9.

S-a ales $Et_3P{=}0$ drept referință deoarece este o bază foarte puternică, $DN \approx 40$, iar caracterul parțial de dublă legătură P—O asigură o mare sensibilitate rezonanței fosforului la schimbarea solventului cu care interacționează prin atomul de oxigen.

În scopul stabilirii unei scări de număr acceptor *AN*, față de trietilfosfinoxidul ca donor, *Gutmann* a utilizat tot pentaclorura de stibiu

ca acceptor de referință. S-a considerat aductul $Et_3P{=}O \rightarrow \rightarrow SbCl_3$ dizolvat în 1,2-dicloretan, ca avînd $AN=100$, iar deplasările chimice δ înregistrate pentru ^{31}P în diferiți solvenți au fost raportate la aceea a aductului. Astfel, *AN* exprimă proprietățile acceptoare ale solvenților față de trietilenfosfinoxid comparativ cu $SbCl_5$.

Se apreciază că introducerea scării de *DN* și *AN* în chimia solvenților poate avea consecințe nebănuite. Astfel, s-a găsit [21] că în cazul soluțiilor de perclorat de sodiu și tetrafluoroborat de sodiu există o relație liniară între deplasarea chimică a nucleului ^{23}Na și donicitatea solvenților (fig. 5.6). Diferențele de donicitate ale solvenților sînt proporționale cu diferențele de densitate electronică la ionul de sodiu. În același mod se corelează liniar deplasările nucleului ^{29}Si din silanoli și silanine cu donicitatea solventului (fig. 5.7), solvenții donori determină o creștere a distanței O—H care este însoțită de o alungire a distanței Si—O.

Pentru o reacție de substituire a unui ligand L cu o moleculă de solvent S:

$$S_5ML + S \rightleftharpoons MS_6 + L$$

s-a constatat că logaritmul constantei de viteză variază liniar cu *DN* al solventului (fig. 5.8). Similar pentru reacția inversă, de substituție a unei molecule de solvent

Tabelul 5.9

Numere acceptoare AN ale solvenților

Solvent	*AN*
Hexan	0,0
Dietileter	3,9
Tetrahidrofuran (THF)	8,0
Benzen	8,2
CCl_4	8,6
Diglimă	10,2
Dioxan	10,8
Acetonă	12,5
N-Metilpirolidonă (NMP)	13,3
Dimetilanilină (DMA)	13,6
Piridină	14,2
Nitrobenzen (NB)	14,8
Benzonitril (BN)	15,5
Dimetilformamidă (DMF)	16,0
Carbonat de dicloretilenă	16,7
CH_3CH (A.N)	19,3
Dimetilsulfoxid (DMSO)	19,3
CH_2Cl_2	20,4
Nitrometan (NM)	20,5
$CHCl_3$	23,1
i-Propanol	33,5
Alcool etilic	37,1
Formamidă (FA)	39,8
Alcool metilic	41,3
Acid acetic	52,9
Apă	54,8
$SbCl_5$ în dicloretan	100,0
CF_3COOH	105,3
CH_3SO_3H	126,1
CF_3SO_3H	129,1

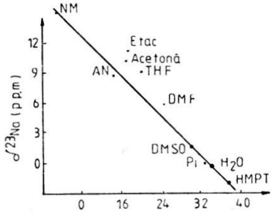


Fig. 5.6. Relația între deplasarea chimică RMN pentru ^{23}Na din $NaClO_4$ în diverși solvenți și donicitatea solventului.

coordinate, se constată că constanta de viteză variază invers proporțional cu *DN* a solventului.

$$L_{n-1}MS + L \rightleftharpoons ML_n + S$$

Donicitatea solvenților joacă un rol hotărîtor în reacțiile de sinteză a combinațiilor complexe (v. cap. 8).

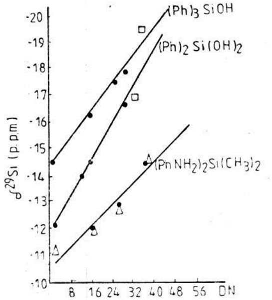


Fig. 5.7. Relația între deplasarea chimică RMN pentru ^{29}Si din silanoli în diverși solvenți și donicitatea solventului.

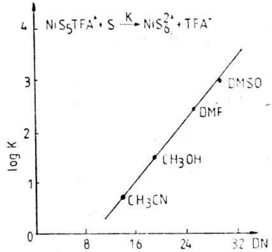


Fig. 5.8. Relația între vitezele de substituție a trifluoracetatului (TFA) din $[S_5NiTFA]^{2+}$ în diferiți solvenți și donicitatea solventului.

Se constată, de asemenea, că gradul de ionizare a legăturii covalente crește cu *DN* a solventului; astfel CoI_2 nu ionizează în nitrometan $DN = 2,7$, dar ionizează total în DMSO, care are $DN = 29,8$.

Rolul numerelor acceptor este, de asemenea, interesant. Spre exemplu, deplasarea chimică a nucleului ^{13}C din gruparea carbonil a acetonei

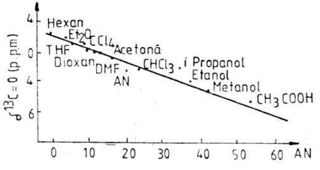
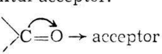


Fig. 5.9. Relația între numerele acceptoare și deplasarea chimică RMN pentru $^{13}C=O$ din acetonă.

scade liniar cu creșterea *AN* a solventului, așa cum rezultă din figura 5.9, ceea ce indică o dezecranare a nucleului ^{13}C prin polarizarea diferită a carbonilului de către solventul acceptor.



Semnificativ este și faptul că polaritatea solvenților (redată prin valori Z [22] sau valori E_T [23], se corelează liniar cu AN (fig. 5.10 și fig. 5.11). Se constată astfel că o creștere a polarității moleculei este însoțită de creșterea capacității sale acceptoare. Solvenții cu constantă dielectrică prea mică fac excepție.

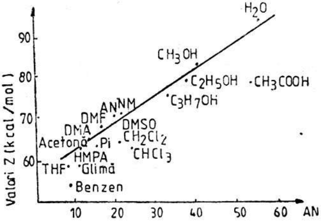


Fig. 5.10. Relația dintre numerele acceptoare și valorile Z ale lui *Kosower*.

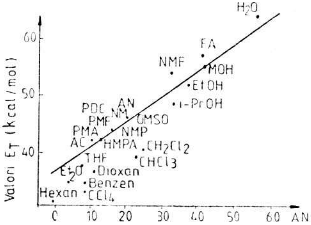


Fig. 5.11. Relația între numerele acceptoare și valorile E_T ale lui *Dimroth* și *Reichardt*.

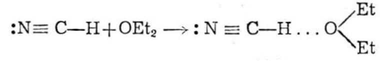
5.11. CONCEPTUL ORBITALILOR DE FRONTIERĂ HOMO/LUMO [24, 25]

Există și alte preocupări pentru evaluarea cantitativă a tăriei acid-bază *Lewis*. În acest scop, prima etapă o reprezintă stabilirea geometriei și energiei orbitalilor ce participă la interacția donor-acceptor D/A, și apoi găsirea unor parametri care să exprime legic tăria interacției.

La periferia speciilor chimice pot exista mai mulți orbitali liberi, capabili să fie utilizați în formarea legăturii chimice tip donor-acceptor. Dintre aceștia vor fi aleși cei ce au energia cea mai scăzută (LUMO), de-

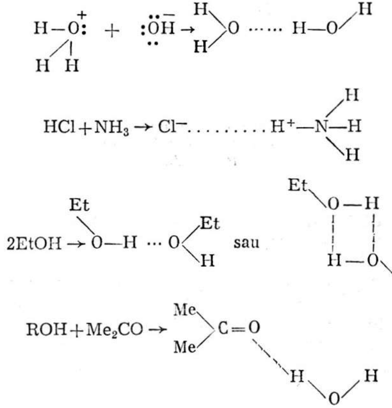
oarece se va obține astfel legătura cea mai puternică. Similar, la speciile ce posedă mai multe perechi de electroni neparticipanți, legătura se va stabili cu perechea de electroni, ce există în orbitalul de cea mai înaltă energie, deci de maximă reactivitate (HOMO). Ținîndu-se seama de aceste considerente, se definesc acizii ca fiind speciile cu orbitali LUMO, iar bazele sînt speciile cu orbitali HOMO. Reacția acid-bază conduce la obținerea unui aduct.

Prin această definiție se includ în clasa acizilor și unii acizi *Brönsted*, cum ar fi HCN, considerat aduct și care poate reacționa mai departe cu eterul etilic ca acid, prin formarea unei legături de hidrogen, sau ca bază *Lewis*, cu SbF_5 donînd perechea de electroni neparticipanți de la atomul de azot, astfel:



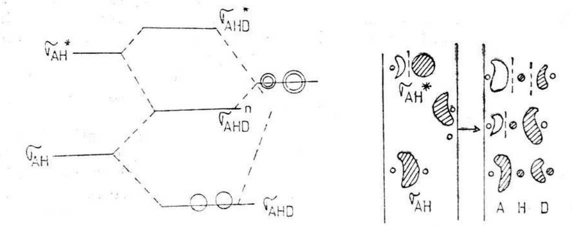
$$H{-}C\equiv N{:} + SbF_5 \longrightarrow HCN \longrightarrow SbF_5$$

Pot funcționa ca acid-bază compuși ai hidrogenului, a nemetalelor sau a metalelor, deci conceptul D/A se poate aplica nu numai legăturilor coordinative ci și celor de hidrogen intermoleculare sau cu hidrogen sau un alt element în punte. De exemplu, categoria acid/bază hidrogen cuprinde atît transferul complet de proton — deci acid/bază *Brönsted* cît și formarea de legături de hidrogen:



Pentru proton, orbitalul LUMO este orbitalul $1s$. În ce privește orbitalul HOMO acesta depinde de bază, dar de cele mai multe ori este o pereche liberă de electroni dintr-un orbital sp^n. Aductul format este puternic, o legătură bielectronică bicentrică (cum este H_3O^+ sau NH_4^+).

Conceptul D/A se aplică și la formarea legăturii de hidrogen. În acest caz orbitalul HOMO al donorului este un orbital hibrid. Orbitalul LUMO al acidului din legătura de hidrogen trebuie să fie un orbital molecular σ de antilegătură acceptor (în FHF^- există o legătură tricentrică — tetraelectronică). Cea mai importantă caracteristică a legăturii de hidrogen este asimetria ei, aceasta înseamnă că protonul este situat asimetric între cei doi atomi donori, iar schematic diagrama orgitalilor moleculari poate fi reprezentată astfel:



Orbitalul donor se suprapune peste orbitalii σ_{AH} și σ^*_{AH} : orbitalul de cea mai joasă energie va fi stabilizat prin suprapunere, iar cel de energie cea mai înaltă va fi destabilizat.

Rolul important al orbitalului molecular σ^* trebuie să fie în stabilizarea perechii de electroni a donorului. Caracteristica fragmentului A din AH ar fi maximizarea interacției dintre σ^*_{AH} cu orbitalul donor la o electronegativitate ridicată. Aceasta se poate realiza în două moduri.

La o electronegativitate mai mare a speciei A se obține o polarizare mai mare a orbitalului σ_{AH} înspre A și cu atît mai mică va fi suprapunerea acestuia cu orbitalul donor. Cu cît va fi mai mare polarizarea σ^*_{AH} înspre atomul de hidrogen cu atît mai mare va fi suprapunerea dintre σ^*_{AH} și orbitalul donor. Rezultatul este o slabă destabilizare a perechii donoare la interacția cu σ_{AH} și o mare stabilizare la interacția cu σ^*_{AH}.

A doua influență a lui A asupra interacțiilor dintre σ_{AH} și σ^*_{AH} cu orbitalul donor rezidă în energia acestor orbitali comparativ cu aceea a orbitalului donor. Electronegativitatea mare a lui A conduce la faptul că atît σ_{AH} cît și σ^*_{AH} vor apare de energii mai scăzute, cu o slabă concordanță energetică între σ_{AH} și orbitalul donor, dar cu o mai bună concordanță între energiile orbitalului σ^*_{AH} și orbitalul donor.

Observațiile experimentale, care afirmă că o electronegativitate ridicată a substituentului A în AH favorizează legăturile de hidro-

gen în acizi, găsesc astfel o interpretare logică în termenii conceptului HOMO/LUMO.

Stabilirea reacției donor/acceptor (D/A) implică elucidarea unor probleme: care este atomul donor și care este cel acceptor, dacă structurile speciilor în aduct sînt aceleași cu cele avute ca entități separate sau sînt diferite; prezența orbitalului acceptor LUMO și a celui donor HOMO apare înainte de combinare sau ea devine mai sigură cînd fragmentele de acid sau bază obțin structura din aduct.

5.12. CONCEPTUL FUNCȚIEI CHIMICE

Lucrările lui Ussanovič [26] privind teoriile acid-bază au realizat o încercare de a unifica proprietățile solvenților, arătînd că reactivitatea se bazează pe schimbul de electroni, ioni sau molecule realizat atunci cînd unul dintre partenerii de reacție manifestă un comportament nesaturat coordinativ. Interacțiunile dintre particule au fost intens studiate de *Gutmann* mai ales între particulele ce dovedesc proprietăți de donor sau de acceptor de electroni. Lucrările au condus la conceptul funcției chimice: *„Chemische Funktionslehre"*.

Punctul de plecare al conceptului îl constituie observația că reactivitatea nu poate fi atribuită unei anumite proprietăți a moleculei izolate, ci aceasta apare doar după o interacțiune între partenerii de reacție. Formarea unei legături coordinative între un donor de perechi de electroni și un acceptor de perechi de electroni sau un transfer de electron între un oxidant și reducător au loc întotdeauna atunci cînd componenții unui sistem se deosebesc între ei în ce privește funcțiunile pe care le posedă populațiile lor de electroni (prin aceasta înțelegîndu-se totalitatea electronilor unui atom, ion sau a unei molecule care sînt disponibili pentru reacție). Reacția va fi hotărîtă de tendința diferită a populației de electroni de a echilibra electronic partenerii de reacție. Prin exercitarea unei funcții de donor de electroni, populația de electroni a acelei specii se va micșora, iar prin exercitarea funcției de acceptor de electroni, populația de electroni va spori.

Ținînd seama de interacțiunile electronice se pot deosebi următoarele funcțiuni chimice:

— funcțiunea de *d*onor de *p*erechi de *e*lectroni, DPE (respectiv baze *Lewis);*

— funcțiunea de *a*cceptor de *p*erechi de *e*lectroni, APE (acizi *Lewis);*

— funcțiunea de *d*onor de *e*lectroni, DE (agent reducător);

— funcțiunea de *a*cceptor de *e*lectroni, AE, (agent oxidant).

Se definesc a fi funcțiuni corelate acele funcțiuni ce sînt unite prin același proces tip, deci DPE-APE și pe de altă parte DE-AE. O analiză a etapelor fiecărei reacții arată că ambele tipuri de interacții electronice sînt unite. Astfel, un proces redox poate fi imaginat în două etape: în prima etapă are loc transferul de electron de la o specie la alta (o funcțiune corelată DE-AE), a doua etapă fiind reprezentată de stabilizarea

particulelor formate printr-o reacție coordinativă (DPE-APE). În acest caz se sesizează o schimbare de funcțiune, și anume particula care în prima etapă a donat un electron, devine în a doua etapă un acceptor de perechi de electroni. Prin această schimbare de funcțiune un reducător DE va acționa, după reducere, ca acid *Lewis*, APE, iar un oxidant, AE, va fi după oxidare o bază *Lewis*, DPE. Funcțiunile chimice legate între ele care se constată după schimbarea de funcțiune poartă denumirea de ***funcțiuni corespondente:*** DE cu APE și respectiv AE cu DPE.

Se pot exemplifica funcțiunile chimice corespondente cu ajutorul unui reducător energic cum sînt atomii de litiu și a unui oxidant puternic, atomii de fluor.

Reacția litiului metalic după $Li \rightarrow Li^{+} + e^{-}$ conduce la formarea ionului de litiu care are o foarte mică tendință de a capta electroni spre a se transforma din nou în atomi de litiu, dar prezintă o mare tendință de a-și compensa deficitul electronic prin atragerea de molecule donoare de perechi de electroni cum sînt apa sau ionii flurorură. Ionul de litiu manifestă deci funcțiune APE.

Prin reacția $1/2F_2 + e^{-} \rightarrow F^{-}$ se constată că atomii de fluor AE trec în ion fluorură care, datorită populației sale numeroase de electroni, manifestă funcțiune de DPE și tinde să se unească cu un APE, cum ar fi Li^{+}. Reacțiile reciproce între funcțiunile diferitelor specii sînt prezentate în figura 5.12.

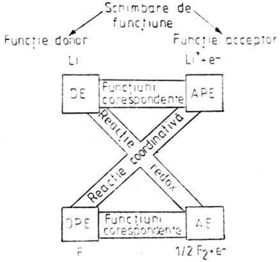


Fig. 5.12. Relații reciproce între funcțiunile diferitelor specii chimice.

Oxidanții și respectiv reducătorii slabi manifestă diferite funcțiuni după prima etapă de reacție. Ionii de iodură în apă au o funcțiune slabă de donor de electroni, DE; printr-o reacție de reducere, ia naștere forma oxidată a ionului de iodură și anume iodul elementar, care manifestă, de asemenea, o slabă funcțiune de acceptor de perechi de electroni, APE. Populația de electroni micșorată a iodului se exprimă prin aceea că acesta și-o compensează fie ca acid *Lewis* slab, APE, fie ca un oxidant slab AE.

La acidularea soluției de $KMnO_4$ se întărește funcțiunea oxidantă AE prin acumulare de protoni (APE) la atomii de oxigen ai ionului MnO_4^-. Prin aceasta, se favorizează separarea ionilor de oxid O^{2-}, astfel încît atomul central de mangan Mn^{7+} își poate exercita mai ușor funcția sa de acceptor de electroni.

În ceea ce privește prevederile cantitative ale stabilității aducților s-a plecat de la exprimările acid-bază în teoriile *Arhhenius* și *Brönsted*.

În ambele cazuri existența ionilor de hidrogen ușor de determinat în practică a facilitat stabilirea unei scale unice, *scala de* pK_a, prin intermediul căreia se pot compara toți acizii și toate bazele și se poate prevedea sensul unei reacții acid-bază. Deci a fost necesară găsirea unui singur parametru și anume concentrația în protoni $[H^+]$.

Găsirea unui singur parametru pentru tăria legăturii în aducți conduce mai întîi la analiza funcțiilor termodinamice, la schimbul de energie internă sau la cel de entalpie liberă pentru reacția în cauză. Utilizarea datelor termodinamice cu privire la entalpia de reacție ar fi mai favorabilă, dar este permisă doar în soluții (așa cum s-a văzut la tăria relativă prin DN și AN), deoarece în acest caz modificarea de entropie este neînsemnată. Pentru reacții la temperaturi ceva mai ridicate $>100°C$, datele termodinamice complete sînt cele referitoare la $\Delta G°$. De exemplu, pentru disocierea unor aducți în fază gazoasă, datele termodinamice sînt următoarele (pentru 100°C):

	$Me_3N \cdot BMe_3$	$Me_3P \cdot BMe_3$
K_d	0,47	0,13
ΔG_d	+0,6	+1,5
ΔH_d	17,6	10,5

În concordanță cu constantele de echilibru, aductul fosfinei este de circa 3 ori mai stabil decît cel al aminei, dar entalpiile de disociere indică o stabilitate mai mică a legăturii P—B față de N—B cu circa 7%.

Deci, în aceste cazuri, utilizarea numai a entalpiilor de reacție nu mai este permisă, trebuie făcut apel la valorile entalpiei libere, mai dificil de determinat deoarece valorile entalpiilor de solvatare în soluții, în topituri etc. nu se cunosc cu precizie.

Un alt exemplu îl reprezintă valorile ΔH_d pentru aducții la care se schimbă atomul donor, galiul sau iodul. Tăria legăturii galiu-atom donor și iod-atom donor are următoarele valori

	ΔH_d		ΔH_d
$Me_3Ga \cdot NMe_3$	21	$I_2 \cdot NMe_3$	12
$Me_3Ga \cdot OEt_2$	9,5	$I_2 \cdot SMe_2$	8
$Me_3Ga \cdot SMe_2$	8	$I_2 \cdot OEt_2$	4

Tăria legăturii Ga—donor scade de la $N>O>S$ în timp ce tăria legăturii I_2—donor scade de la $N>S>O$, deci în altă ordine.

Această neconcordanță între dorința de a găsi un singur parametru pentru tăria Donor/Acceptor și datele termodinamice este explicabilă

deoarece în legătura D/A, avem două proprietăţi ca variabile: forţa donoare la bază şi forţa acceptoare la acid, fiecare schimbîndu-se în funcţie de partenerul de reacţie. Din această cauză, tăria donor—acceptor poate fi redată cantitativ doar prin valori relative, alegîndu-se compuşi de referinţă. S-a considerat de aceea o ecuţie de forma [27]:

$$\Delta H = E_a E_b + C_a C_b \tag{5.4}$$

pentru determinarea entalpiilor de disociere şi s-a constatat o mare concordanţă cu tăria legăturilor din aducţi. În ecuaţia de mai sus există doi parametri E şi C fiecare referindu-se la acid (a) şi la bază (b). Entalpiile utilizate elimină sau minimizează energiile la transformări de fază sau a celor de solvatare din solvenţi slabi.

Determinarea unui singur parametru ΔH pentru fiecare acid şi fiecare bază după ecuaţia (5.4) este imposibilă deoarece în cazul a patru acizi şi patru baze se obţin 16 ecuaţii cu 16 necunoscute. De aici concluzia

Tabelul 5.10

Valorile parametrilor C şi E din ecuaţia (5.4)

DONOR	C/E	C	E
Me_2Se	39,39	8,33	0,22
$(CH_2)_4S$	23,17	7,90	0,34
Et_2S	21,83	7,40	0,34
Me_2S	21,75	7,46	0,34
$(CH_2)_5S$	19,73	7,40	0,38
$(CH_2)_3S$	19,43	6,84	0,35
$HC(C_2H_4)_3N$	18,75	13,2	0,70
Me_3N	14,28	11,5	0,81
Et_3N	11,19	11,1	0,99
Et_2NH	10,20	8,83	0,87
$(CH_2)_5NH$	9,23	9,32	1,01
Me_2NH	8,00	8,73	1,09
p-MeC_5H_4N	6,88	7,71	1,12
C_5H_5N	5,47	6,40	1,17
$MeNH_2$	4,52	5,88	1,30
$EtNH_2$	4,39	6,02	1,37
NH_3	2,54	3,46	1,36
MeCN	1,55	1,34	0,89
$ClCH_3CN$	0,56	0,53	0,96
$Et_3C(CH_2O)_3P$	11,70	6,41	0,55
Me_3P	7,82	6,55	0,84
$(MeO)_3P$	5,82	5,99	1,03
Me_3PO	5,82	5,99	1,03
$(CH_2)_4O$	4,37	4,27	0,98
Et_2O	3,38	3,25	0,96
Me_2CO	2,36	2,33	0,99
Me_2SO	2,13	2,85	1,34
$MeCO_2Et$	1,79	1,74	0,98
$MeCO_2Me$	1,78	1,61	0,90
C_6H_6	1,30	0,68	0,53

că trebuie să se determine parametrii E și C prin referință la patru valori. Acestea au fost alese astfel [28]:

— pentru acizi: $E=C=1$ pentru I_2
— pentru baze: $E=1{,}32$ pentru N, N-dimetilacetamidă
și $E=7{,}40$ pentru sulfura de dietil

Folosindu-se calculatoarele s-au obținut valorile pentru E și C prezentate în tabelul 5.10.

Valorile absolute ale parametrilor E și C nu au semnificație fizică; nici mărimea absolută a raportului C/E pentru o moleculă nu furnizează informații utile, dar compararea a două valori C/E pentru un acid și C/E pentru un alt acid este posibilă și are semnificație fizică și va furniza diferența dintre tăria acidă a cuplului considerat față de cuplul de referință. În acest mod, valorile găsite sînt comparabile între ele (tabelul 5.11).

Tabelul 5.11

Parametrii E și C pentru acizi, grupați după atomii acceptori și în ordine descrescîndă a raportului C/E

ACID	C/E	C	E
I_2	1,0	1,0	1,0
IBr	0,647	1,56	2,41
ICl	0,163	0,83	5,10
SO_2	0,878	0,81	0,92
$SbCl_5$	0,695	5,13	7,38
$Cu(hfac)_2$*	0,393	1,36	3,46
BMe_3	0,277	1,70	6,14
BF_3	0,164	1,62	9,88
$Zn[N(SiMe_3)_2]_2$	0,221	1,09	4,94
C_6H_5SH	0,201	0,20	0,99
C_4H_9OH	0,147	0,30	2,04
m-$CF_3C_6H_4OH$	0,118	0,53	4,48
CF_3CH_2OH	0,116	0,45	3,88
C_4H_4NH	0,116	0,30	2,54
m-FC_6H_4OH	0,114	0,51	4,42
p-ClC_6H_4OH	0,110	0,48	4,34
p-FC_6H_4OH	0,107	0,45	4,17
C_6H_5OH	0,102	0,44	4,33
C_4H_9OH	0,100	0,73	7,34
NCOH	0,080	0,26	3,22
CCl_3H	0,053	0,16	3,02
$AlEt_3$	0,163	2,04	12,5
$AlMe_3$	0,058	1,43	16,9
$GaMe_3$	0,066	0,88	13,3
$GaEt_3$	0,047	0,59	12,6
$InMe_3$	0,043	0,65	15,3
Me_3SnCl	0,005	0,03	5,76

*hfac = $HC[C(O)CF_3]_2$

BIBLIOGRAFIE

1. *M. Tamres ş.a.*, J. Amer. Chem. Soc., *76*, 3 983 (1954).
2. A. *J. Brodski ş.a.*, Uspehi Him., *39*, 753 (1970).
3. *I. S. Perelighin, T. F. Ahunov*, Optika i Spectroskop., *33*, 246 (1972).
4. *V. Palm*, Z. Chem., *12*, 470 (1972).
5. *V. K. Pogorelîi*, Dokladî Akad. Nauk SSSR, *204*, 110 (1972).
6. *E. N. Gurianova*, Uspehi Him., *37*, 1 981 (1968).
7. *L. J. Andrews, R. M. Keefer*, Molecular Complexes in Organic Chemestry, Holden-Dey Inc., San Francisco, London, Amsterdam (1964).
8. *A. Parker*, Quart, Reviws (London), *16*, 163 (1962), Uspehi Him., *32*, 1 270 (1963); Advances Org. Chem., *5*, 1 (1965), Advances Phys. Org. Chem., *5*, 173 (1967).
9. *G. Charlot*, Chimie Analitique Quantitative, Masson, Paris (1977).
10. *L. P. Hammett*, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York (1940).
11. *N. Bjerrum*, Kgt. Danske Vidensk. Selsk., 7, 9, (1926).
12. *R. M. Fuoss, C. A. Kranss*, J. Amer. Chem., Soc., *55*, 476 (1933).
13. *J. T. Denison, J. B. Ramsey*, J. Amer. Chem., Soc., *77*, 2 615 (1955).
14. *L. L. Chan, J. Smid*, J. Amer. Chem., Soc., *90*, 4 654 (1968).
15. *Jander-Blasius*, Analytische Chemie Verlag Chemie Weinheim (1973).
16. *J. N. Brönsted*, Real. Trav. Chim., Pays-Bas, *42*, 718 (1923).
17. *G. N. Lewis*, Valence and the Structure of Molecules, the Chemical Catalogue Co., New York (1923).
18. *R. G. Pearson*, J. Am. Chem., Soc., *85*, 3 533 (1963); Science *151*, 172, (1966); J. Chem. Educ., *45*, 581, 683 (1968), „Hard and Soft Acids and Basis“ Dowden, Hutschinson and Ross, Stroudsburg (1973).
19. *V. Gutmann, E. Wychera*, Rev. Chim. Min., *3*, 941 (1966),, Inorg. Nucl. Chem., Lett, *2*, 257 (1966).
20. *V. Gutmann*, Coordination Chemistry in non Aqueous Solutions, Wien, 1968; Chemische Funktionslehre, Springer Verlag Wien, New York (1971).
21. *R. H. Erlich, R. Roach, A. I. Popov*, J. Am. Chem., Soc., *92*, 4 989 (1970).
22. *E. M. Kosower*, J. Am. Chem., Soc., *80*, 3 253 (1953); J. Chem. Phys., *61*, 230 (1964); Molecular Biochemistry McGraw-Hill, New York (1962).
23. *C. Reichardt, K. Dimroth*, Fortscher Che. Forsch., *11*, 1 (1968).
24. *G. Klopman*, Chemical Reactivity and Reaction Path., John Wiley, New York (1974).
25. *K. F. Purcell, A. D. Sherry*, J. Amer. Chem., Soc., *94*, 1 853 (1972); *K. F. Purcell* and *J. C. Kotz*, Saunders Company Philadelphia-London-Toronto (1977).
26. *L. Kolditz u.a.*, Anorganicum 480, 517, 537, VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin (1981);
    M. Ussanovic, Jurnal obscei Him. *9*, 182, 1939.
27. *R. S. Drago*, Structure and Bonding *15*, 73, (1973).
28. *R. S. Drago*, J. Chem., Educ., *51*, 300 (1974).

Capitolul 6

STUDIUL REACȚIILOR CHIMICE

Reacțiile chimice reprezintă problema fundamentală a chimiei deoarece prin ele se realizează interconversiunea milioanelor de compuși anorganici și organici, conducînd la noi materiale de importanță capitală pentru umanitate.

Este de remarcat că numărul de reacții la care participă compușii anorganici sau element-organici este mult mai mare ca numărul acestor compuși.

O *reacție chimică,* la nivel molecular, reprezintă un proces în care specii se ciocnesc, astfel încît se vor rupe una sau mai multe legături chimice și se vor forma una sau mai multe legături noi. Există și reacții care se produc prin scindarea unei singure molecule, (în urma absorbției de energie), dar cazul general îl reprezintă ciocnirea a două molecule A și B:

$$A+B \rightleftharpoons C+D$$

Atacul inițial al unei molecule pleacă, de obicei, de la un centru de sarcini negative dintr-o moleculă, care realizează o atracție asupra unui centru de sarcini pozitive dintr-o altă moleculă. Aceste două molecule reprezintă *reactanții,* iar pentru reacția în cauză ele reprezintă și materiile prime. Modificările ulterioare rezultă din deplasarea electronilor dintr-un loc în altul și formarea de noi legături, astfel încît legăturile inițiale sînt transformate. Apar, drept urmare, *produșii de reacție.* Pe parcursul reacției pot apare și alte substanțe, de cele mai multe ori instabile, care reprezintă *intermediarii de reacție.*

În studiul unei reacții este important de cunoscut:

1) dacă din punct de vedere energetic, reacția se poate desfășura sau nu. Cu acest aspect se ocupă *termodinamica chimică;*

2) viteza desfășurării reacției;

3) succesiunea și desfășurarea în timp a proceselor de rupere și de formare a legăturilor.

Desfășurarea detaliată a unei reacții globale, secvența etapelor și deplasărilor electronilor, formarea și ruperea legăturilor precum și desfășurarea în timp reprezintă *mecanismul de reacție.*

Cu aspectele 2) și 3), precum și cu influența diferiților parametri asupra vitezei de reacție se ocupă *cinetica chimică*.

Stabilirea condițiilor termodinamice și cinetice pentru desfășurarea unei reacții face obiectul *chimiei fizice*.

6.1. CONSIDERAȚII TERMODINAMICE

Termodinamica chimică are la bază o prevedere fundamentală și anume, reacțiile chimice decurg cu respectarea principiilor universale ale termodinamicii. Energia nu poate fi nici creată nici distrusă (Robert Mayer, 1842). La un schimb de energie între un sistem material și vecinătățile sale, energia, în ansamblul ei, se conservă.

Tratarea termodinamică a unei reacții nu ține seama de molecule, electroni, structuri etc., ci consideră doar starea inițială și starea finală a sistemului, indiferent de drumul pe care l-a parcurs sistemul și indiferent de timp.

6.1.1. FUNCȚIUNI TERMODINAMICE

În scopul ușurării discuției despre reacțiile chimice, se reamintesc pe scurt principalele mărimi termodinamice.

Energia (energie internă) se notează cu U sau E:

$$\Delta U = Q - A$$

unde ΔU este creșterea energetică a sistemului, Q căldura preluată de sistem, iar A reprezintă lucrul efectuat de sistem. ΔU se exprimă de obicei în $kJ \cdot mol^{-1}$ în domeniul macroscopic și în eV $atom^{-1}$ sau $moleculă^{-1}$ în domeniul atomic (se mai poate exprima și în număr de undă: $1\ cm^{-1} = 1{,}99 \cdot 10^{16}$ ergi).

Entalpia, H, se definește ca suma dintre energia internă și produsul dintre presiune și volum

$$H = U + PV. \tag{6.1}$$

Modificarea entalpiei, la presiune constantă, este

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V. \tag{6.2}$$

Relația (6.2) afirmă că orice modificare de entalpie este egală cu modificarea de energie plus lucrul ce se efectuează spre exterior.

Entropia, S, se interpretează cel mai bine statistic. Ea este o măsură pentru probabilitatea (sau întîmplarea) unui sistem.

După *Boltzmann:*

$$S = k \ln W \tag{6.3}$$

unde W este numărul de modificări independente pe care sistemul le poate lua la anumite U și V; k — constanta lui *Boltzmann* $= 1{,}38 \cdot 10^{16}$ ergi $grad^{-1}$.

Entropia se mărește cu gradul de dezordine și devine mai mică pe măsură ce gradul de ordine al sistemului crește.

Criteriul pentru o modificare oarecare, spontană, a sistemului este creșterea entropiei totale adică sistem și împrejurimi.

Privită din punct de vedere energetic, entropia reprezintă energia izoterm nedisponibilă raportată la un grad de temperatură. Energia izoterm nedisponibilă înseamnă aici acea energie care la temperatură constantă nu poate fi transformată în lucru. Prin aceasta energia disponibilă devine $\Delta U+T\Delta S$. Unitățile molare obișnuite pentru entropie sînt *Joule pe grad* sau *mol* (în Germania aceste unități se denumesc *Clausius*, iar în Anglia *unități de entropie* — u.e.).

Energia liberă, F, se definește ca:

$$F=U-TS. \tag{6.4}$$

Modificarea energiei libere la temperatură constantă și presiune constantă este

$$\Delta F=\Delta U-T\Delta S. \tag{6.5}$$

Entalpia liberă, G, este definită

$$G=U+PV-TS \tag{6.6}$$

$$G=H-TS. \tag{6.7}$$

De aici rezultă modificarea entalpiei libere la temperatură constantă și presiune constantă

$$\Delta G=\Delta U+P\Delta V-T\Delta S. \tag{6.8}$$

Creșterea entalpiei libere este egală cu creșterea energiei plus lucrul mecanic ce se efectuează contra exteriorului, minus energia ce nu se poate transforma în lucru.

Criteriul pentru modificarea spontană a unui sistem este scăderea entalpiei libere (în condițiile $P=$ct. și $T=$ct.)

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S. \tag{6.9}$$

Din valoarea entalpiei libere standard de reacție $\Delta G°$ se pot face prevederi privind evoluția unei reacții. Pentru $\Delta G°<0$ reacția este termodinamic posibilă deci ea va avea loc; pentru $\Delta G°>0$ dar sub 40 $kJ\cdot mol^{-1}$, prevederile sînt nesigure, însă procesul nu este exclus; pentru $\Delta G°>+40$ $kJ\cdot mol^{-1}$ prevederile sînt net defavorabile, reacția nu este posibilă termodinamic și nu va avea loc. Unitățile pentru ΔF și ΔG sînt $kJouli\cdot mol^{-1}$.

Conform principiului al doilea al termodinamicii, un sistem nu poate evolua spontan decît spre atingerea echilibrului. Decurg spontan spre echilibru, deci sînt posibile din punct de vedere termodinamic, reacțiile în care entalpia liberă de reacție $\Delta G°$ are valori negative $\Delta G°<0$. La echilibru $\Delta G°=0$. Nu se cunosc valori absolute ale entalpiei de reacție. În mod curent ea se raportează la condiții standard, adică la 25°C și 1 atm și se notează cu $\Delta G°$ sau ΔG^0_{298}.

Potențialul chimic poate fi definit în următorul mod: un amestec de mai multe componente va avea energia totală:

$$F = n_i \mu_i \tag{6.12}$$

unde n_i este numărul de moli a componentelor i în amestec, iar μ_i — modificarea energiei totale care intervine la adăugarea componentei i:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right) P,\ T,\ n, \ldots \tag{6.13}$$

Se precizează că F este o mărime extensivă (deci dependentă de cantitatea de substanță) în timp ce μ este o mărime intensivă (independentă de cantitate, dar dependentă de temperatură și de presiune).

Activitatea, a, determină mărimea potențialului chimic în dependență de concentrație:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a. \tag{6.14}$$

Activitatea unei substanțe într-o soluție este redată de produsul dintre concentrația molară și factorul de activitate notat cu f_a sau cu γ

$$a = \gamma \cdot c. \tag{6.15}$$

În condiții standard $\mu = \mu^\circ$ deci $a = 1$, într-o soluție în diluție infinită (soluții extrem de diluate) $\gamma = 1$. Activitatea este o mărime fără dimensiuni, iar factorul de activitate are dimensiuni inverse cu concentrația $\frac{1}{c}$.

Constanta de echilibru. Instalarea unui echilibru, reprezentat prin egalarea vitezelor de reacție pentru reacția directă și inversă la temperatură constantă și presiune constantă conduce la o valoare zero a potențialului chimic

$$\Delta\mu = 0 = \Delta\mu^\circ + RT \ln \frac{a_{produși}}{a_{reactanți}} \tag{6.16}$$

Echilibrul chimic este un echilibru dinamic.

Deoarece $\Delta\mu^\circ$ este o constantă și la echilibru

$$\Delta\mu^\circ = -RT \ln \frac{a_{produși}}{a_{reactanți}} \tag{6.17}$$

rezultă că la temperatură constantă și la presiune constantă, raportul activităților trebuie să fie tot constant și fără dimensiuni

$$\frac{a_{produși}}{a_{reactanți}} = K = \frac{C_{produși} \cdot \gamma}{C_{reactanți} \cdot \gamma} \tag{6.18}$$

K este tocmai constanta de echilibru.

Relații între entalpia liberă de reacție și constanta de echilibru. În condiții standard, modificarea izotermă a entalpiei libere pentru transformarea reactanților în produși este:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2{,}303\ RT \log K \tag{6.10}$$

unde K este constanta de echilibru.

Cunoscînd valoarea lui ΔG° (din tabele), se poate calcula constanta de echilibru K și invers, din valoarea experimentală a lui K se poate calcula ΔG°. Pentru $K=1$, $\Delta G^\circ=0$; pentru $K>1$, ΔG° este negativ și reacția este termodinamic posibilă; pentru $K<1$, ΔG° este pozitiv și reacția nu este posibilă din punct de vedere termodinamic.

De asemenea, este valabilă relația:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T}=\frac{\Delta H^0}{RT^2} \tag{6.11}$$

Din ecuațiile (6.10) și (6.11), prin măsurarea constantelor de echilibru la diferite temperaturi, se pot obține ΔH° și ΔG° pentru o reacție. Cînd aceste mărimi se determină experimental, se poate calcula ΔS°.

Pentru a discuta sensul unei reacții este important de cunoscut mai întîi ΔH° și ΔS°.

ΔH° dă indicații în special asupra legăturilor și structurii. ΔS°, dimpotrivă, se referă la modificarea configurației, la cîștigul sau pierderea de entropie. Spre exemplu, modificarea stării de ordine a particulelor în spațiu $\equiv$ topirea (cristalizarea) sau vaporizarea (condensarea) și aceste procese vor fi însoțite de variații de entropie.

6.1.2. ENTALPIA ȘI DESFĂȘURAREA REACȚIILOR

Se reamintește că termodinamica chimică răspunde la întrebările:
— în ce condiții o reacție este posibilă;
— în ce direcție se desfășoară reacția;
— cu ce bilanț energetic se realizează reacția;
— ce randamente sînt teoretic posibile;
— cum poate fi deplasat echilibrul prin modificări de temperatură.

Interacțiunile dintre atomi, ioni, molecule, radicali, în general particule, sînt determinate de valorile entalpiei care dau tăria legăturilor formate și de valorile entropiei care furnizează probabilitatea stării finale. Desigur că o reacție se va desfășura spontan în direcția în care se vor obține legături mai tari și o dezordine mai mare. Această condiție este redată de valorile negative ale entalpiei libere:

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S.$$

Cum reacțiile ating repede echilibrul, este indicat să se stabilească ce condiții termodinamice caracterizează echilibrul și cum acesta poate fi deplasat.

Un echilibru poate fi atins:
adiabatic S este maximă $\Delta S=0$;
izoterm-izobar G este minimă $\Delta G=0$;
izoterm-izocor F este minimă $\Delta F=0$.

Se vor discuta în continuare doar reacțiile la presiune constantă care sînt de departe cele mai frecvente. În acest caz $\Delta G=0$, deci o relație între valorile ΔH și ale $T\Delta S$. Astfel, dacă o reacție nu decurge spontan la temperatura camerei, deoarece $\Delta H>T\Delta S$, ea poate deveni spontană la temperaturi ridicate, atunci cînd termenul $T\Delta S>\Delta H$.

Entalpia de reacţie şi energia de legătură sînt mărimi caracteristice termochimiei. Aplicînd principiul I al termodinamicii şi respectiv legea lui *Hess* se obţine:

$$\Delta H_R = \Sigma \Delta H_{f\,reactanţi} - \Sigma \Delta H_{f\,produşi} \tag{6.19}$$

unde ΔH_R este entalpia de reacţie, iar ΔH_f sînt entalpiile de formare, sau dacă avem entalpiile de ardere ΔH_{ard}, atunci

$$\Delta H_f = \Sigma \Delta H_{ard,\ reactanţi} - \Sigma \Delta H_{ard,\ produşi} \tag{6.20}$$

Asemănător se pot găsi relaţii de calcul ale entalpiilor de dizolvare, de neutralizare, energiilor de legătură etc., prin aplicarea legii lui *Hess*.

6.1.2.1. **Covalenţa şi entalpia de legătură.** Metodele mecanic cuantice conduc la calcularea energiilor în legătura covalentă. Aici se vor prezenta cîteva reguli de importantă practică mergînd mereu pe ideea că *„înainte de a şti să calculeze exact, un inginer trebuie să ştie să aproximeze repede"*:

— *energia legăturii covalente între atomii mici este mai mare ca cea dintre atomii mari*. Se vor compara în acest scop valorile energiilor medii şi razele covalente ale atomilor pentru unele nemetale prezentate în tabelele 6.1 şi 6.2.

Tabelul 6.1

Raza covalentă a unor atomi [pm]

Atom	Rază pm	Atom	Rază pm	Atom	Rază pm	Atom	Rază pm	Atom	Rază pm
B	88	C	77	N	70	O	66	F	64
		Si	117	P	110	S	104	Cl	99
		Ge	122	As	121	Se	117	Br	114
		Sn	140	Sb	141	Te	137	I	133

Tabelul 6.2

Valori medii ale energiilor unor legături covalente la 25°C [kJ·mol⁻¹]

Legături simple

H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I	
435	414	389	465	565	293	318	339	431	368	569	H
	347	293	343	485	289	264	259	331	276	238	C
		159	201	272	—	209	—	201	243	—	N
			138	184	368	352	—	205	—	201	O
				155	540	490	285	255	239	—	F
					176	213	226	360	289	230	Si
						172	230	318	272	230	P
							264	276	230	—	S
								243	234	226	Cl
									193	180	Br
										151	I

Legături multiple

C=C	619	C=N	615	C=O	707	N=N	419
C≡C	812	C≡N	879	C≡O	1 071	N≡N	946

O explicație ar putea fi găsită în lungimea legăturilor, corelată cu faptul că la atomi voluminoși există un număr mai mare de electroni neparticipanți care se vor respinge reciproc, lungind legătura (v. modelul VSEPR cap. 2);

— *energia legăturii covalente între 2 atomi cu polaritate mai scăzută este cu atît mai mică cu cît este mai mare diferența dintre numerele cuantice principale n ale celor 2 atomi.* Luînd exemplul hidrurilor, redat în tabelul 6.3, se exemplifică corect regula de mai sus;

Tabelul 6.3

Legătura între energia medie a covalențelor și numerele cuantice principale *n*

Compus	Nr. cuantic principal, n	Valori medii ale energiilor de legătură, [$kJ \cdot mol^{-1}$]	Stabilitatea
NH_3	1	389	scade
PH_3	2	322	↓
AsH_3	3	247	
SbH_3	4	255	
BiH_3	5		instabil

— *pe măsură ce crește polaritatea legăturii, crește tăria legăturii covalente.* Analiza energiilor de disociere ale compușilor dintre doi atomi, unul fiind în trepte diferite de oxidare, arată că la compusul în treapta de oxidare cea mai ridicată la care legătura este mai puțin polară, energia de disociere este mai mică (tabelul 6.4);

Tabelul 6.4

Energii de disociere pentru cîțiva compuși binari [$kJ \cdot echivalent^{-1}$]

Compus binar	E_{dis}	Compus binar	E_{dis}	Compus binar	E_{dis}
CrF_2	657	MnF_2	617	$AuCl$	509
CrF_3	582	MnF_3	537	$AuCl_3$	267
PbF_2	508	$SnCl_2$	445	$SnBr_2$	395
PbF_4	361	$SnCl_4$	331	$SnBr_4$	289
$TiCl_2$	594	$TiBr_2$	548	PCl_3	344
$TiCl_3$	307	$TiBr_3$	453	PCl_5	279
$TiCl_4$	425	$TiBr_4$	393	PBr_5	234

— *energia legăturii covalente crește o dată cu creșterea gradului de dublă legătură.* Legătura dublă parțială intervine în chimia anorganică în compușii în care la un atom mai există orbitali neocupați, iar la celălalt atom al moleculei se află perechi de electroni neparticipanți. În

aceste cazuri, în afara legăturii principale tip σ mai pot interveni interacțiuni cu caracter de legătură π. Tabelul 6.2 indică o creștere a E_{leg} pentru dublele legături.

Exemplele pot fi luate din elementele perioadelor 3, 4, 5, grupele A datorită orbitalilor *d* liberi, în compușii cu donori puternici ca F și O. Energii de legătură neașteptat de mari se întîlnesc la MF_3 (cifrele reprezintă $kJ \cdot mol^{-1}$):

$BF_3=647$	$B_2O_3=531$	$AlF_3=621$
$Al_2O_3=510$	$SiF_4=577$	$SiO_2=449$
	$AsF_3=481$	

6.1.2.2. **Coordinarea și entalpia de legătură.** Teoria cîmpului liganzilor își propune, printre altele, să stabilească tăria legăturii în compuși de coordinație (v. cap. 3). În afara complecșilor propriu-ziși există în chimia anorganică numeroși compuși de adiție care nu se bucură de aceeași atenție ca cei de coordinare. Aceștia pot fi tratați pe baza conceptului donor/acceptor, la fel cu unii ioni complecși. Utilizînd tot termenul de legătură coordinativă și în acest caz, se pot stabili unele reguli utile practic, astfel:

— *Legăturile coordinative sînt cu atît mai puternice cu cît atomul donor poate dona mai ușor electronii.*

Donorul poate fi purtătorul unei sarcini parțiale pozitive și în acest caz el este puțin eficace. Exemple avem în NF_3 sau $N(CH_3)_3$ unde datorită electronegativității mari a liganzilor, atomul de azot își pierde treptat proprietățile de donor.

În ionii formați din două elemente CN^- sau ONO^-, atomul cu pereche de electroni liberi va fi un donor mai bun, dacă electronegativitatea sa este mai mică. În exemplele luate carbonul este un donor mai bun ca azotul în CN^- și azotul probabil mai bun donor ca O în ionul nitrit.

În afara electronegativității, un rol important îl joacă capacitatea atomilor de a forma legături duble. Între $(SiH_3)_3N$ și $(CH_3)_3N$ ar fi de așteptat ca azotul din $(SiH_3)_3N$ să fie donor mai bun deoarece Si este mai puțin electronegativ decît carbonul. Dar prezența orbitalilor *d* la siliciu duce la o dublă legătură parțială care întărește legătura N—Si și perechea de electroni de nelegătură din azot nu mai este atît de disponibilă pentru donare încît azotul lui $(CH_3)_3N$ devine un donor mai bun.

Donorii mai mici și fără orbitali *d* pe ultimul strat sînt mai eficace; astfel avem ionii fluorură, la care legătura donor/acceptor va fi mai puternică.

— *Legăturile coordinative vor fi cu atît mai tari cu cît acceptorul va fi mai eficient.*

Existența orbitalilor liberi la acceptor creează premiza formării legăturii coordinative. Conceptul HOMO/LUMO utilizează elegant această condiție și exemplele cele mai indicate sînt halogenurile elementelor perioadei a 3-a Mg, Al etc., dar și $InCl_3$, $FeCl_3$, $SbCl_3$, $TiCl_4$, $SbCl_5$, $SnCl_4$ reprezintă acceptori. Desigur că atunci cînd orbitalii liberi ai acceptorului vor fi utilizați pentru formarea de duble legături, forța acceptoare scade. Astfel energia legăturii scade în seria $BF_3 > BCl_3 > BBr_3 > BI_3$ deoarece

legătura B—F are însemnat caracter de dublă legătură și deci BF_3 va fi un acceptor mai slab pentru formarea de complecși. Se constată că în acest efect predomină electronegativitățile liganzilor.

— *Legăturile coordinative vor fi cu atît mai puternice cu cît capacitatea acceptoare π a liganzilor va fi mai mare.*

Regula de mai sus se referă la cazurile în care se poate stabili o legătură π retro-donoare, deci la metale în stare inferioară de oxidare, unde concentrarea electronilor este mai mare, cu liganzi donori ce posedă atît perechi neparticipante de electroni cît și orbitali liberi. Prin cercetări s-a stabilit o serie a acceptorilor π:

$$NO \gg CO \sim RNC \sim PF_3 > PCl_3 \sim AsCl_3 \sim SbCl_3 > PCl_3 \quad \text{etc.}$$

6.1.2.3. **Legătura ionică și entalpia de legătură.** În halogenurile binare, energia de legătură este direct proporțională cu sarcina parțială a halogenului și cu ordinul de legătură (ordinul legăturii este dat de diferența dintre numărul perechilor de electroni de legătură și numărul electronilor în orbitali de antilegătură) și invers proporțională cu lungimea legăturii.

Această regulă este (aparent surprinzător) independentă de caracterul legăturii (covalent, ionic) și aceasta reiese din faptul că clorurile tuturor elementelor grupelor principale se situează pe o linie la capetele căreia se găsesc Cl_2 și NaCl și ea se obține prin reprezentarea sarcinei parțiale la clor funcție de RH/n, unde n este ordinul legăturii, H — entalpia de valență, iar R — lungimea legăturii. Regula de mai sus, necesită încă studii ulterioare pentru a primi o fundamentare teoretică, dar ea poate fi utilizată cu succes în aproximări.

Redarea legăturii ionice doar prin forțele de atracție coulombiene permite unele reguli simple, astfel:

— entalpia în legătura ionică este cu atît mai mare, cu cît ionii sînt mai mici și cu cît sarcina ionilor este mai mare;

— entalpia legăturii ionice scade dacă dimensiunile cationilor și anionilor sînt atît de diferite, încît se realizează un contact anion-anion sau un contact cation-cation.

În rețeaua LiI ionii iodură, voluminoși, se ating deoarece cationul Li^+ este foarte mic. Astfel, se explică energia de rețea mai mică la LiI ca și punctele de topire și de fierbere mai mici:

T_{topire}	LiF	LiI
Entalpia de legătură:	845°C	621°C
	850 $kJ \cdot mol^{-1}$	623 $kJ \cdot mol^{-1}$

— stabilitatea combinațiilor care posedă anioni compuși scade cu cît anionul a primit electronii de la cation mai puțin complet și cu cît cationul este mai mic: [6]

$$ZnCO_3 < CaCO_3 < BaCO_3$$
$$MgSO_4 < CaSO_4$$
$$NaBH_4 < KBH_4$$

6.1.2.4. **Legătura metalică și tăria entalpiei de legătură.** În cap. 3 s-a tratat legătura metalică prin prisma MOM și prin aceasta se pot găsi analogii și deosebiri față de covalență. De asemenea, sînt importante unele reguli cum ar fi:

— *Legătura în metale este cu atît mai puternică cu cît este mai mare numărul de orbitali semiocupați (inclusiv orbitalii d).*

Prima concluzie care se desprinde din această regulă este aceea că metalele tranziționale au legătură mai puternică decît metalele din grupele A și această afirmație este bine argumentată de datele din tabelul 6.5.

Tabelul 6.5

Energii de valență ca expresie a legăturii metalice la elementele perioadei 6 [kJ·mol^{-1}]

Element	E_{val}	Element	E_{val}	Element	E_{val}	Element	E_{val}
Cs	78	Ta	738	Ir	628	Tl	181
Ba	175	W	800	Pt	565	Pb	196
La	417	Re	779	Au	356	Bi	199
Hf	703	Os	670	Hg	62	Po	144

— *În grupele A, energia legăturii metalice scade cu creșterea razei atomice.*

Această regulă este în concordanță cu scăderea tăriei covalenței la atomi voluminoși. Se ilustrează afirmația de mai sus prin energiile de legătură ale metalelor alcaline

E: Li=161, Na=108, K=90, Rb=82, Cs=78 kJ·mol^{-1}.

Tăria legăturii metalice în grupele B crește cu numărul de ordine Z.

Tendința aceasta este exact contrarie celei constatate în grupele A. Cum raza atomilor la metale tranziționale este foarte puțin diferită, rezultă că numărul de electroni poate explica creșterea tăriei legăturii. Drept exemplu s-a ales:

Ti=471 Zr=628 Hf=703 kJ·mol^{-1}.

Ultimele două tendințe sînt contrarii, exact în aceeași manieră în care există diferența de stabilitate între stările de oxidare la elementele din grupele A și B.

6.1.3. ENTROPIA ȘI REACȚIA CHIMICĂ

În multe reacții chimice entropia rămîne aproximativ constantă, de aceea pentru aprecierea spontaneității se poate utiliza doar entalpia de reacție $\Delta H<0$.

De exemplu reacția endotermă a gazului de apă:

$$C_{(s)}+H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)}+H_{2(g)}\ \Delta H=+131\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ la } 25°C$$

la care entalpia produșilor este mai mare ca a reactanților.

Cum criteriul pentru desfășurarea spontană rămîne $\Delta G<0$ înseamnă că în expresia $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$, trebuie să crească termenul entropic pentru ca reacția să aibă loc spre dreapta și aceasta se petrece la temperatură ridicată. Astfel, pentru reacția de mai sus:

$$\text{la } 25°\text{C} \quad \Delta G=+131-298\cdot 0{,}134=+91 \text{ kJ}$$
$$\text{la } 727°\text{C} \quad \Delta G=+131-1\,000\cdot 0{,}134=-3 \text{ kJ}.$$

De remarcat starea de agregare a produșilor de reacție CO și H_2, ambele gaze, dar dintre reactanți C este solid și H_2O gaz. Este de așteptat ca la creșterea gradului de dezordine, entropia să fie pozitivă. Se poate conchide că întotdeauna la trecerea sistemului din solid în lichid sau din solid respectiv lichid în gaz, efectul entropiei va influența determinant reacția. În aceste cazuri trebuie analizată modificarea temperaturii care va schimba sensul reacției. Un foarte important caz practic, cel al oxizilor, va fi prezentat odată cu grupa VI A.

Nu trebuie uitat că în expresia lui ΔG avem ΔH exprimat în kJ, iar entropia în J; trei unități de entropie multiplicate cu 300 K dau abia un kJ. Deoarece la temperatura obișnuită ΔH domină, factorul entropic poate fi neglijat. Din contră, la temperatură ridicată $T\Delta S$ devine predominant și el va hotărî sensul reacției.

La temperaturi din ce în ce mai scăzute se vor putea judeca din nou echilibrele după valorile ΔH, deoarece entropia scade apropiindu-se de zero, la zero absolut (teorema lui *Nernst*).

În soluții, prezint interes modificarea numărului de particule; creșterea lor este însoțită de creșterea entropiei:

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+}+6NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}+6H_2O \quad \Delta H°=-80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta S°=-92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$[Ni(H_2O)_6]^{2+}+3\text{ en} \rightleftharpoons [Ni\text{ en}_3]^{2+}+6H_2O \quad \Delta H°=-105 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta S°=+8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$[Ni(NH_3)_6]^{2+}+3\text{ en} \rightleftharpoons [Ni\text{ en}_3]^{2+}+6NH_3 \quad \Delta H°=-25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta S°=+100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Creșterea numărului de particule în soluție este deci similară cu creșterea gradului de dezordine.

6.1.4. ENTROPIA ȘI MODIFICAREA CONFIGURAȚIEI

Trecerile de la solid cristalin — solid amorf — lichid asociat — lichid neasociat — gaz molecular — gaz atomic sînt însoțite de o creștere a dezordinei particulelor, deci de o creștere a entropiei.

Pentru elemente, entropia de topire este de circa 10 $J\cdot mol^{-1}$, iar pentru compușii solizi obișnuiți circa 21 $J\cdot mol^{-1}$. Entropia de vaporizare la lichide neasociate (cu forțe *van der Waals* între molecule) este de circa 92 $J\cdot mol^{-1}$. La lichide asociate este mult mai mare. Din acestea se constată că lichidele sînt mai apropiate ca structură de solide decît de gaze, ceea ce se confirmă și prin studii de raze X (v. cap. 5). De aici constatarea că, atunci cînd dintr-o reacție rezultă gaze (în special), entropia este cea care va influența valoarea ΔG.

Din cele de mai sus se pot stabili cîteva reguli practice cum ar fi:
— un gaz monoatomic are entropia mai mare ca unul molecular (exemple sînt expuse în tabelul 6.6);

Tabelul 6.6

Entropia cîtorva atomi şi molecule [u.e. atomg^{-1}]

Specia chimică	$S°$	Specia chimică	$S°$	Specia chimică	$S°$
H	27,4	H_2	15,6		
N	36,6	N_2	22,9		
O	38,5	O_2	24,5	O_3	19,0
F	37,9	F_2	24,4		
Si	40,1	Si_2	17,5		
P	39,0	P_2	26,1	P_4	16,7
S	40,1	S_2	27,3	S_8	12,9
Cl	39,5	Cl_2	26,6		
NO_2	57,5	N_2O_4	36,4		

— un corp amorf este mai dezordonat ca un cristal, un cristal simplu este mai probabil ca unul complex care are un grad de ordine mai ridicat.

Obţinerea compuşilor de coordinaţie este legată de o scădere a entropiei şi formarea lor spontană trebuie să fie atribuită creşterii însemnate a tăriei legăturii şi a numărului de legături care măresc ΔH. Exemple sînt redate în tabelul 6.7.

Tabelul 6.7

Micşorarea entropiei în desfăşurarea unei reacţii de complexare în fază gazoasă [u.e.]

Reacţia	ΔS	Temp. [°C]
$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$	—42,2	25
$2I \rightleftharpoons I_2$	—24,1	25
$NH_3 + (CH_3)_3B \rightleftharpoons (CH_3)BNH_3$	—39,9	100
$N(CH_3)_3 + (CH_3)_3B \rightleftharpoons (CH_3)_3BN(CH_3)_3$	—45,7	100

6.2. CONSIDERAŢII CINETICE

6.2.1. REACTIVITATEA CHIMICĂ

Reactivitatea chimică este scopul principal al teoriei chimice şi cu toate acestea ea reprezintă încă aspectul cel mai puţin rezolvat, poate şi din cauza dificultăţilor abordării. Tendinţa de a judeca reacţiile chimice doar după aspectele termodinamice, atît de frecvent întîlnită, nu este altceva decît o aplicare a teoriilor care stabilesc, cu o aproximaţie mai mare sau mai mică, caracteristicile moleculelor izolate, fără o evoluţie în

timp, deci a unei stări staționare, imobile, cercetări care se efectuează incomparabil mai ușor decît studierea transformărilor în timp. Foarte frecvent se încearcă deducerea caracteristicilor unei reacții, pornindu-se de la cunoașterea stării inițiale și finale. Apreciind că studiul acestei stări reprezintă prima etapă de cunoaștere, nu putem să nu constatăm că reacția va avea caracteristici ce vor depinde de drumul parcurs. Altfel spus, cunoașterea în întregime a unei transformări presupune drept obligatorie nu numai cunoașterea stării inițiale ci și a fiecărui moment al drumului parcurs. Se ajunge astfel la constatarea că evoluția unui sistem între starea inițială și finală este destul de grosier cunoscută și dorința — aproape idealizată — de a cunoaște *fiecare* moment din desfășurarea reacției se rezumă, în cazurile cele mai fericite, la o bună cunoaștere a momentelor *critice* prin care trece reacția.

Mai rămîne să se stabilească, pentru fiecare reacție, care sînt aceste momente critice, ceea ce nu este deloc facil. Deosebirile între compuși asemănători, stabilite prin experiență, pun probleme de reactivitate și ele reprezintă de multe ori punctul de plecare. Un exemplu concludent îl reprezintă combinațiile CF_4 și SF_6 care, în condiții obișnuite, nu hidrolizează. Cu toate acestea, reacțiile de hidroliză indică o entalpie liberă negativă mare și acesta este un indiciu că următoarele reacții s-ar desfășura spre dreapta, ceea ce nu se constată experimental:

$$SF_{6(g)} + 3H_2O_{(g)} \rightleftharpoons SO_{3(g)} + 6HF_{(g)} \quad \Delta G^\circ = -301\ kJ \cdot mol^{-1}$$
$$CF_{4(g)} + 2H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + 4HF_{(g)} \quad \Delta G^\circ = -155\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Factorii cinetici trebuie să fie deci răspunzători pentru această lipsă de reactivitate. În cele două exemple date, se constată că atomul central de sulf sau de carbon nu mai posedă orbitali liberi; toți orbitalii sînt utilizați pentru formarea de covalențe. În această situație accesul moleculelor de apă, prin electronii neparticipanți ai oxigenului, la atomul central, nu este posibil. Rămîne de stabilit cum se produce hidroliza, ajungînd astfel să ne punem întrebări asupra mecanismului de reacție. Or mecanismul reacției nu este altceva decît înlănțuirea corectă a unor reacții elementare, a unor „pași" pe care-i efectuează procesul în timp. În acest scop trebuie măsurată viteza de reacție în dependență de concentrație, de temperatură, de solvent, de catalizatori sau de alți factori. Rezultatele obținute se compară cu modele pe care le propunem. Modelul care va interpreta cel mai bine datele experimentale va fi cel acceptat. Acest model va trebui să permită prezicerea modificării vitezei de reacție la schimbarea unui parametru. Cu cît vor fi mai numeroase aceste considerații teoretice efectuate și verificate apoi de experiment, cu atît modelul propus va fi mai valoros.

Condiția absolut necesară pentru a propune un mecanism de reacție este cunoașterea, cît mai exact posibil, a geometriei reactanților și a produșilor de reacție, iar în acest scop trebuie elucidate aspecte privind lungimea legăturilor, unghiurile dintre legături, simetria moleculelor etc.

Cum studiul chimiei se ocupă de transformarea unor specii în altele, cercetările de stereochimie vor trebui să elucideze întrebări ca:

— produsele au aceeași geometrie, aceeași configurație ca reactanții sau nu;

— puritatea optică a produșilor este aceeași sau este diferită de a reactanților.

Dinamica reacției, redată pas cu pas de mecanismul de reacție propus, pleacă deci de la aspecte statice-structuri — și ajunge la alte aspecte statice, la alte structuri, trecînd prin mai multe reacții elementare ce trebuie cunoscute.

6.2.2. ENERGIA DE ACTIVARE ȘI TEORIA COMPLEXULUI ACTIVAT

Este îndeobște acceptat că pentru ca două substanțe să reacționeze, ele trebuie să vină în contact, să „se ciocnească". Cum vitezele cu care reacțiile se desfășoară sînt diferite între ele, chiar atunci cînd numărul de ciocniri între reactanți este același, trebuie să se admită că nu fiecare ciocnire este eficace, adică nu fiecare ciocnire conduce la produși de reacție, ci numai acele ciocniri care îndeplinesc o condiție energetică și una geometrică. În primul rînd particulele de reactanți trebuie să posede o energie suficient de mare ca prin ciocnire să provoace reorganizarea particulelor, deci reacția. Se numește această ciocnire *eficace cinetic,* iar energia corespunzătoare poartă numele de *energie de activare* E_a. Condiția geometrică se referă la poziția reciprocă a particulelor de reactant și ea trebuie să fie propice pentru transformare. S. Arrhenius a stabilit că între E_a și constanta vitezei de reacție k există o legătură dependentă de temperatură

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{6.21}$$

unde $A = z \cdot p$ se numește *factor de frecvență* și el redă cît de mare este fracțiunea din totalul reactanților care posedă orientarea (geometria) necesară producerii reacției;

E_a — energia de activare;

R — constanta generală a gazelor;

T — temperatura absolută;

z — numărul de ciocniri, arătînd cîte ciocniri se produc pe secundă și pe centimetru cub;

p — factor steric condiționînd orientarea spațială a particulelor în momentul ciocnirii.

E_a și A sînt calculabile, dacă se determină experimental k la două temperaturi diferite. E_a se poate calcula și mecanic cuantic.

Alături de E_a există însă și alți factori care condiționează ca o ciocnire să fie eficace, îndeosebi de natura cuantică. Spre exemplu, la formarea unei legături chimice se degajă energie; de multe ori această energie nu este degajată ci reținută, „depozitată" de moleculă în vederea unei alte ciocniri; degajarea acestei energii nu este posibilă sub formă de radiație, nici atunci cînd avem particule mici, ca radicalul OH, la care tranzițiile electronice cu eliminare de radiații sînt interzise mecanic-cuantic.

Într-o reacție generală, de forma:

$$N+S—X \longrightarrow S—N+X \qquad (6.22)$$

apropierea particulei N de cea S—X va declanșa o lărgire a legăturii S—X și se va începe formarea unei legături N—S. Se ajunge la o situație în care legătura N—S este „pe jumătate formată“ și cea S—X „pe jumătate desfăcută“. Situația descrisă a primit numele de *stare de tranziție*. În acest moment se va forma un *complex activat* care se va deosebi și de N și de S—X ca și de S—N și X.

Desfășurarea calitativă a mersului reacției se poate reprezenta grafic în diagramele de profil energetic (fig. 6.1). În aceste diagrame se re-

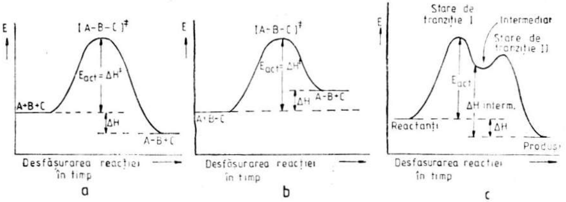


Fig. 6.1. Coordonatele reacțiilor decurgînd prin stare de tranziție.

prezintă în ordonată energia potențială a sistemului, iar în abscisă coordonata de reacție (aceasta din urmă nu are importanță cantitativă) care redă comportamentul partenerilor de reacție în timpul desfășurării reacției.

Nivelul de plecare este redat de entalpia sistemului la început H_1, iar cel de sfîrșit al reacției prin H_2. Deci $H_2—H_1=\Delta H$. În figura 6.1, *a* este redată desfășurarea unei reacții exoterme, iar în 6.1, *b* o reacție endotermă. Reacția va avea loc numai atunci cînd prin ciocnirea dintre reactanți se va atinge energia complexului activat, care reprezintă vîrful curbei din figură; deci E_a=diferența dintre energia stării de tranziție și energia inițială. (Semnul $\neq$ se referă la mărimile ce caracterizează starea de tranziție $E_a=\Delta H^{\neq}$). Deducem că energia de activare este necesară sistemului inițial pentru a aduce particulele N și S—X în starea de tranziție.

A doua posibilitate o reprezintă reacțiile care decurg prin produși intermediari izolabili (curba *b*), după următoarele etape (caracteristice și reacțiilor catalizate):

$$\text{Reactanți} \rightleftharpoons \left[\begin{matrix}\text{Stare de}\\ \text{tranziție}\end{matrix}\right]_{I}^{\neq} \rightleftharpoons \text{Intermediar} \rightleftharpoons \left[\begin{matrix}\text{Stare de}\\ \text{tranziție}\end{matrix}\right]_{II}^{\neq} \rightleftharpoons \text{Produși}$$

Diagrama coordonatelor de reacție va avea în acest caz două maxime (pentru cele două stări de tranziție) și între ele un minimum corespunzînd intermediarului (fig. 6.1, *c*).

Intermediarul este mai sărac în energie decît cele două stări de tranziție.

Intermediarii sînt molecule definite, cu existență cinetică finită, dar foarte reactivi. Ei sînt puși în evidență prin produșii lor de stabilizare și deseori sînt izolabili. Cu cît minimul este mai adînc, cu atît intermediarii vor fi mai stabili (deoarece sînt caracterizați printr-o energie mai mică).

Teoria stării de tranziție [2] utilizează reprezentarea reacției în diagramele de profil energetic și își bazează deducțiile pe starea de echilibru termodinamic a reacțiilor.

Viteza unei reacții:

$$N+S—X \longrightarrow CA^{\neq} \longrightarrow \text{produși de reacție} \tag{6.23}$$

este dependentă de concentrația la echilibru a complexului activat $C_{CA^{\neq}}$ și de probabilitatea statistică cu care acesta se va descompune în produși de reacție:

$$K^{\neq} = \frac{C_{CA^{\neq}}}{C_N \cdot C_{S-X}} \tag{6.24}$$

Prin aplicarea metodelor statistice la interacțiunile elementare, E y r i n g a reușit să calculeze constantele de viteză.

Valoarea teoriei stării de tranziție constă mai mult în informațiile pe care le furnizează asupra stării de tranziție și respectiv asupra stabilirii mecanismului de reacție, în urma aplicării parametrilor termodinamici de activare.

Constanta de reacție a complexului activat va fi proporțională cu concentrația complexului activat $C_{CA^{\neq}}$ și prin aceasta și cu frecvența de vibrație în complexul activat

$$v = \nu \cdot C_{CA^{\neq}} \tag{6.25}$$

Din (6.24) rezultă:

$$C_{CA^{\neq}} = K^{\neq} \cdot C_N \cdot C_{S-X} \tag{6.26}$$

cu aceasta:

$$v = \nu \cdot K^{\neq} \cdot C_N \cdot C_{S-X} \tag{6.27}$$

Relația (6.27) exprimă o ecuație a unei reacții de ordinul 2 care se mai poate prezenta:

$$k' = \nu \cdot K^{\neq} \tag{6.28}$$

cu ajutorul statisticii se poate arăta că energia de vibrație în bună aproximație este:

$$h\nu = k \cdot T, \qquad \nu = \frac{k' \cdot T}{h} \tag{6.29}$$

unde h este constanta de acțiune a lui *Planck;*
T — temperatura absolută;
k — constanta lui *Boltzmann.*

Înlocuindu-se (6.29) în (6.28) obținem:

$$k' = \frac{k \cdot T}{h} \cdot K^{\neq} \quad (6.30)$$

Ținînd seama de reacțiile (6.9) și (6.10) vom avea:
— $RT \ln K^{\neq} = \Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}$ și respectiv:

$$K^{\neq} = e^{\frac{-\Delta H^{\neq}}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}} \quad (6.31)$$

În consecință constanta vitezei de reacție va fi:

$$k' = \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}} \quad (6.32)$$

Relația (6.32) redă dependența constantei de viteză k' de constanta de echilibru și prin aceasta se face legătura cu celelalte mărimi termodinamice ale activării: entalpia de activare $\Delta H^{\neq}$, entropia de activare $\Delta S^{\neq}$ și entalpia liberă de activare $\Delta G^{\neq}$.

Teoria *Eyring* oferă astfel și o mai bună interpretare a ecuației (6.21) a lui *Arrhenius*, căci entalpia de activare $\Delta H^{\neq}$ corespunde energiei de activare E_a. Diferența dintre $\Delta H^{\neq}$ și E_a este doar RT (care la temperatura camerei este de aprox. 14 $kJ \cdot mol^{-1}$). Spre exemplu se consideră o reacție bimoleculară: entalpia de activare va fi dependentă de gradul de formare a noii legături în complexul activat. Cu cît mai deplin se va forma noua legătură, cu atît va fi disponibilă o energie mai mare pentru scindarea vechii legături și prin aceasta entalpia de activare se va micșora. Factorul de frecvență A este redat prin expresia

$$\frac{kT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}$$

în care kT/h redă factorul steric p, iar $e^{-\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}$ reprezintă aproximativ numărul de ciocniri z. Și aici $\Delta S^{\neq}$ va reflecta o stare de ordine și anume a complexului activat. În majoritatea cazurilor $\Delta S^{\neq}$ va fi negativ deoarece în complexul activat există un grad de ordine mai ridicat. În cazurile în care gradul de libertate al complexului activat va fi împiedicat prin introducerea de substituenți voluminoși, entropia de activare va fi pozitivă.

Cu acestea și cu adăugarea că prin dependența de temperatură se pot stabili $\Delta H^{\neq}$ și $\Delta S^{\neq}$ avem cele mai importante mărimi termodinamice pentru discutarea mecanismului de reacție. Se cuvine de precizat încă o dată sensul termenilor utilizați în diagramele de profil energetic:

— starea de tranziție reprezintă o stare energetică;

— complexul activat este o particulă care reprezintă această stare de tranziție, și care nu este izolabil;

— stările intermediare sau produșii intermediari sînt însă existenți și *izolabili*.

Din figura 6.1 rezultă clar sensul ΔH și $\Delta H^{\neq}$. De remarcat că $\Delta S^{\neq}$ nu apare direct în diagramă dar ea poate fi dedusă din lărgimea picului în dreptul maximului: *cu cît mai mare va fi lărgimea picului cu atît mai mare va fi numărul ciocnirilor care vor îndeplini condiția sterică a stării de tranziție.*

Viteza de reacție se deduce din diagrama de profil energetic și ea *va fi cu atît mai mare, cu cît înălțimea picului va fi mai mică și cu cît lățimea acestuia va fi mai mare.* Imensul avantaj al teoriei stării de tranziție constă deci în aceea că se poate efectua un studiu al reacțiilor elementare, cu ajutorul unor mărimi „macroscopice“ măsurabile, obținute din compararea vitezei de reacție cu parametrii de activare. Sînt, de asemenea, importanți factorii de care depind reacțiile elementare și care pot fi deduși prin studiul influențelor generale asupra datelor termodinamice. Unul dintre aceștia îl reprezintă natura fazei de reacție.

Astfel, un exemplu de *aceeași* cinetică în fază gazoasă și în diferite medii de reacție (solvenți) este acela al descompunerii N_2O_5. Dar de multe ori, însă, cinetica unei reacții în fază gazoasă este diferită de aceea în stare lichidă sau solidă. De aceea, stabilirea unei cinetici într-o fază nu trebuie să ducă la extinderea ei și pentru alte faze.

Cînd complexul activat are o căldură de vaporizare mare (ca urmare a formării unui complex puternic polar), *atunci reacția va fi favorizată de prezența unui solvent.* În cazul în care *reactanții sînt mai polari decît complexul activat, atunci reacția în fază gazoasă va decurge mai repede.*

Ca o regulă generală reținem că obținerea de produși de reacție polari se realizează foarte rar în faza gazoasă; în aceste cazuri este extrem de recomandabilă alegerea unui solvent.

Pentru reacțiile în soluție etapele care vor determina viteza sînt: *difuzivitatea* reactanților unul către celălalt, *regruparea electronilor* la formarea complexului activat și *separarea prin difuzie* a produșilor de reacție. Se apreciază că difuzia reactanților necesită o energie de circa 21 $kJ \cdot mol^{-1}$. Energiile de activare pentru formarea complexului activat sînt de ordinul a 100 $kJ \cdot mol^{-1}$ pentru majoritatea reacțiilor. Se reamintește că reacțiile în soluții sînt dependente de solvent; aceasta înseamnă că echilibrul și viteza de reacție depind de proprietățile speciale ale solventului.

6.2.3. MECANISME DE REACȚIE

Prin ruperea legăturilor covalente din reactanți, iau naștere specii chimice care sînt bogate în energie, foarte reacționabile. Ele pot fi: atomi liberi, radicali liberi sau, din molecule organice, carbocationi, carbanioni și carbene.

Atomii liberi sînt atomi excitați și posedă un electron celibatar situat într-un orbital de energie superioară celui din starea fundamentală. De exemplu, dintr-o moleculă de clor, printr-un proces fotochimic, se pot forma doi atomi liberi de clor:

$$Cl_2 + \xrightarrow{h\nu} 2Cl^*.$$

Similar, într-un proces termic

$$Br_2 + \text{Energie} \longrightarrow 2Br^*.$$

Atomii liberi sînt neutri din punct de vedere electric și foarte reactivi. Dispariția lor nu poate avea loc printr-o ciocnire bimoleculară între ei, ci printr-o ciocnire trimoleculară la care să participe, în afara celor doi atomi liberi implicați și o moleculă, atom sau un cristal străin, care va capta energia:

$$Cl^* + Cl^* + M \longrightarrow Cl_2 + M^*$$

În multe reacții M este tocmai peretele vasului de reacție.

Radicalii liberi R° conțin la unul din atomi un orbital ocupat cu un singur electron. La fel ca și atomii liberi, radicalii liberi sînt electric neutri și bogați în energie și provin printr-o rupere homolitică a legăturii covalente:

$$A:B \longrightarrow A^\circ + B^\circ.$$

Sînt bine studiați radicalii liberi ai hidrocarburilor. În radicalii alchil, atomul de carbon care poartă centrul radicalic este hibridizat sp^2, are o configurație plană, iar electronul celibatar se găsește într-un orbital p nehibridizat, situat perpendicular pe planul celorlalți atomi din moleculă. Stabilitatea relativă a radicalilor liberi depinde de energia lor, luîndu-se ca termen de referință alcanul din care provin. Astfel, radicalul metil are în plus 435 kJ față de metan, radicalul etil posedă 410 kJ față de etan, izopropilul 398 kJ față de izopropan și terț-butilul 381 kJ față de terțbutan.

Carbocationii R^+ sînt specii care conțin un atom de carbon cu un orbital p neocupat de electroni și din această cauză posedă sarcină pozitivă. Ca și radicalii liberi, carbocationii proveniți din alcani au geometrie plană datorită carbonului deficitar, hibridizat sp^2. Stabilitatea relativă a corbocationilor crește cu numărul de grupe alchil legate de atomul deficitar, în ordinea

$$\text{Metil} > \text{Carbocation primar} > \text{secundar} > \text{terțiar}.$$

Carbocationul CH_3^+ provine din metan plus 958 kJ, $CH_3CH_2^+$ din etan plus 845 kJ, $(CH_3)_2^+$ provine din propil plus 762 kJ, iar $(CH_3)_3C^+$ din $(CH_3)_3CH$ plus 716 kJ.

Diferențele energetice dintre carbocationii primari și cei terțiari sînt mai mari ca cele observate la radicalii liberi, de circa 300 $kJ \cdot mol^{-1}$, iar dintre cei secundari și primari de circa 100 $kJ \cdot mol^{-1}$. Carbocationii secundari sînt cei mai stabili, urmați de cei secundari și apoi de cei primari (cei mai instabili). Există carbocationi stabilizați prin conjugare cum este ionul de benzenoniu (sau de areniu) care apare în reacțiile de adiție ale benzenului.

Carbanionii R^-: sînt specii care conțin la unul din atomii de carbon un orbital neparticipant ocupat cu doi electroni. În carbanioni, atomul de carbon caracteristic păstrează o hibridizare apropiată de sp^3 dar cu structură piramidală, întrutotul asemănătoare moleculei de amoniac.

Stabilitatea carbanionilor scade în sens invers cu stabilitatea carbocationilor și anume:

$$H_3\bar{C}: > \underset{prim}{\bar{R}:} > \underset{sec}{\bar{R}:} > \underset{terț}{\bar{R}:}$$

Carbenele sînt intermediari fără sarcină electrică care conțin un atom de carbon legat de alți doi atomi prin legătură σ, avînd însă liberi doi orbitali și doi electroni. Electronii se pot afla împreună (cuplați) în unul din cei doi orbitali *(carbenă singlet)* sau pot fi cîte unul, celibatari, în fiecare din cei doi orbitali *(carbenă triplet)*. Carbenele singlet au un orbital vacant și de aceea au caracter de carbocationi. Carbenele triplet avînd cei doi electroni necuplați au caracter de dublu radical liber. Cea mai simplă carbenă, metilena $H_2C:$, apare ca intermediar reactiv la descompunerea fotochimică sau catalizată prin metale tranziționale a diazometanului $CH_2N{=}N$.

6.2.3.1. **Reacții de substituție. Substituție nucleofilă SN1 și SN2.** Într-o reacție de substituție se petrec două modificări: ruperea vechii legături și formarea de noi legături. Principalele diferențe în mecanismul acestor reacții le reprezintă momentul producerii celor două procese. Ele se pot realiza *asincron*, ruperea legăturii vechi și apoi formarea de legături noi sau *sincron*, ambele procese desfășurîndu-se concomitent sau concertat. Teoria complexului activat este de un ajutor incomparabil în aprecierea mecanismului, mărimile caracteristice $\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$ și $\Delta G^{\neq}$ reprezentîndu-se în diagrame de profil.

Reacția de substituție:

$$R{-}X + D: \rightleftharpoons R{-}D + X:$$

este provocată de D: care este un reactant nucleofil, un donor de electroni și el atacă radicalul R care este parțial pozitiv din cauza grupării X electronegative.

Procesul asincron decurge în 2 trepte: a) ruperea legăturii vechi R—X; b) formarea legăturii noi R—D.

$$R{-}X \xrightarrow{\text{lent}} R^+ + X^-$$

$$D: + R^+ \xrightarrow{\text{repede}} R{-}D.$$

În treapta 1 se obțin ioni. Viteza reacției de ionizare va depinde de stabilitatea fragmentelor (ionilor) formate și de forța de solvatare a solventului care va trebui să stabilizeze ionii formați. Ionizarea implică starea de tranziție bogată în energie, deci ea va fi determinantă de viteză. Ionii formați vor reacționa extrem de repede în treapta a 2-a și aceasta nu va influența viteza globală. Mecanismul *asincron* de realizare a substituției în 2 trepte se numește *substituție nucleofilă unimoleculară SN*1 și este redată în figura 6.2.

Consecința ionizării în prima treaptă este că viteza de reacție va fi influențată doar de concentrația substratului care se ionizează. De aceea, *viteza va fi independentă de concentrația agentului nucleofil*

$$v = k[R{-}X]$$

Se numește substituție nucleofilă unimoleculară *SN*1 deoarece viteza nu depinde decît de concentrația unui singur reactant.

Caracteristicile *SN*1 sînt:

— complexul activat format posedă un număr de coordinație mai mic decît reactantul;

— etapa determinantă de viteză este ionizarea completă și relativ lentă a S—X;

— energia de activare este relativ mare, deoarece ea trebuie să conducă la ionizarea completă a legăturii X—S;

— energia necesară ionizării este parțial compensată de energia de solvatare furnizată la solvatarea ionilor S^+ și X^-.

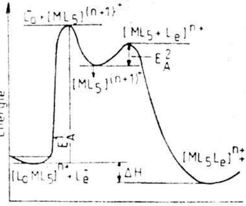


Fig. 6.2. Substituția nucleofilă asincronă *SN*1.

De aceea reacția *SN*1 este puternic influențată de capacitatea de solvatare a solventului.

Valorile entropiei de activare sînt destul de apropiate de zero. Din semnul $\Delta S^{\neq}$ al reacțiilor *SN*1 se pot trage concluzii dacă reacția va decurge repede sau încet. La $\Delta S^{\neq}$ pozitiv, complexul activat are o configurație cu o probabilitate statică mai mare și reacția decurge repede. Dacă $\Delta S^{\neq}$ este negativ configurația complexului activat este mai puțin probabilă și reacția va decurge mai lent.

Procesul *sincron* sau simultan decurge într-o singură treaptă. Reactantul nucleofil, donorul, D: se apropie de radicalul R îndepărtînd simultan gruparea X. În starea de tranziție se combină și agentul nucleofil și substratul, energia de activare fiind dependentă de reactivitatea ambilor reactanți și viteza de reacție va depinde și ea de concentrația ambelor specii

$$v = k[R—X][D].$$

Substituția sincronă se numește *reacție de substituție nucleofilă bimoleculară* *SN*2, deoarece viteza depinde de concentrația ambilor reactanți.

Caracteristicile *SN*2 sînt:

— complexul activat posedă un număr de coordinare mai mare ca al reactanților;

— viteza de reacție în *SN*2 depinde de concentrația dar și de caracterul (tăria) nucleofil al agentului D;

— energia necesară de rupere a legăturii R—X va fi compensată parțial de energia degajată la formarea legăturii R—D;

— energia de activare este mică, mai mică decît în *SN*1;

— entropia de activare este în general negativă.

Mecanismele sincrone și asincrone sînt mecanisme extreme. Multe reacții se desfășoară după mecanisme intermediare între *SN*1 și *SN*2.

Pentru a decide ce mecanism este caracteristic sînt necesare studii asupra influențelor exercitate asupra complexului activat (schimbarea mediului de reacție, structura substratului, natura agentului nucleofil, natura grupelor deplasate X).

Reacțiile de substituție nucleofilă au fost cel mai bine studiate la atomul de carbon saturat dar ele sînt însemnate și la alte sisteme. În cazul în care agentul nucleofil posedă un centru „anorganic" (aceasta înseamnă că R este un alt atom în afară de carbon), reacții mai bine studiate sînt cele ce se produc la:

— compuși ai borului (tetraedrici sau trigonali: R_2BX sau NH_3BF_4); combinații tetravalente sau divalente ale sulfului; compușii plan pătratici ai platinei II; complecșii octaedrici ai elementelor din bloc „*d*" și „*f*"; diferiți compuși ai fosforului.

Mai puține studii se cunosc despre reacțiile de substituție nucleofilă la:

— fluor în perclorilfluoruri; clor în hipocloriți; brom în reacții de dehalogenare; iod în ionii iodat; siliciu în ionii de siliconiu; azot în compuși tip N_2X unde X este o grupare slab bazică ca Cl^- sau SO_4^{2-}.

6.2.3.2. **Substituție electrofilă SE1 și SE2.** Se numește reacție de substituție electrofilă reacția de deplasare a unei grupe deficitare în electroni Z dintr-un substrat R—Z cu ajutorul unui reactant electrofil A^+ (acceptor):

$$A^+ + R—Z \rightleftharpoons R—A + Z^+$$

Reacții de substituție electrofilă dau atît atomii de carbon în compuși aromatici, cît și cei saturați sau nesaturați.

Substituția electrofilă *SE*, poate decurge după două scheme diferite, similare cu cele din substituția nucleofilă. Într-un proces bimolecular tip *SE*2 în care reactantul

$$A^+ + R—Z \rightleftharpoons R—A + Z^+$$

sau un proces monomolecular *SE*1 în două trepte, în care apar ioni ca intermediari:

$$R—Z \xrightarrow{\text{lent}} R\!:^- + Z^+$$

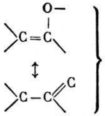
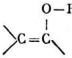
$$R\!:^- + A^+ \xrightarrow{\text{repede}} RA$$

Se cunosc ambele tipuri de procese. În cel biomolecular *SE*2, mecanismul este sincron, la fel ca și la *SN*2, iar natura hibridizării atomului R care suferă atacul joacă un rol hotărîtor asupra modului cum se desfac și se refac legăturile în timpul reacției.

Mecanismul *SN*1, mai puțin frecvent, este asincron și nu diferă în trăsăturile sale caracteristice cu natura hibridizării atomului atacat.

În tabelul 6.8 se prezintă principalii agenți nucleofili. Capitolul 8 conține exemple de sinteză prin reacții de substituție.

Agenți nucleofili (donori) pentru reacțiile de substituție nucleofilă

	D: +A—X Agent nucleofil	A—D+X : Produs de reacție	
Halogeni	Cl^- Br^- I^-	A—Cl A—Br A—I	cloruri de alchil bromuri de alchil ioduri de alchil
Oxigen	H_2O OH^- }	R—OH	alcooli
	R′OH RO^- }	R—OR′	eteri
	R′COOH $R'COO^-$ }	R—O—C(=O)—R′	esteri
			enol eter
			cetone
	$HONO_2$ NO_3^- }	R—O—NO_2	azotați de alchil
Sulf	H_2S HS^- }	R—SH	tioli, mercaptani
	R′SH $R'S^-$ }	R—SR′	tioeteri, sulfuri
	R'_2S	R—$\overset{+}{S}R'_2$	ioni de sulfoniu
Azot	NH_3	R—NH_2	amine primare
	R′NH_2	R—NHR′	amine secundare etc.
	R'_3N	R—$\overset{+}{N}R'_3$	ioni de amoniu cuaternar
	NH_2—NH_2	R—NH NH_2	alchilhidrazine
	N_3^-	R—$\overset{-}{N}$=$\underset{+}{N}$=N	alchilazide
Fosfor	R'_3P:	R—$\overset{+}{P}R'_3$	ioni de alchilfosfoniu

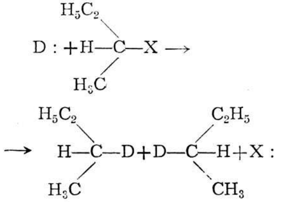
6.2.4. FACTORII CARE INFLUENŢEAZĂ CONSTANTELE DE VITEZĂ ŞI MECANISMUL DE REACŢIE

6.2.4.1. Efecte sterice. (Back strain şi front strain effect). La un atom de carbon asimetric, se deosebesc în general 3 moduri de a se desfăşura reacţiile de substituţie:

a) substituţie cu inversarea configuraţiei $\quad D: + H—C—X \rightarrow D—C—H + X$

b) substituţie cu menţinerea configuraţiei $\quad D: + H—C—X \rightarrow H—C—D + X:$

c) substituţie cu racemizare



Reacţiile $SN2$ decurg prin formarea ionilor de carboniu ca intermediar CR_3^+. Cum specia de plecare este tetraedrică, hibridizarea sp^3 produce o modificare a simetriei pînă la CR_3^+ care, avînd o hibridizare sp^2, este plan. Atacul donorului la o structură plană este la fel de probabil pe orice parte, de aceea configuraţia iniţială va fi menţinută şi/sau inversată, produşii de reacţie vor fi deci *racemici*.

La reacţiile $SN2$ se va produce în mod aproape sigur o inversare a configuraţiei.

Din figura 6.3 rezultă cu claritate această concluzie, cauza fiind locul de atac al donorului care atrage o deplasare a celorlalţi substituenţi de la atomul central.

Se remarcă faptul că efectele sterice la complexul activat nu pot fi separate în mod absolut de efectele electronice. Efectele sterice, atunci cînd predomină, acţionează mărind viteza de reacţie sau încetinînd-o, dar acţiunea lor a fost demonstrată pînă în prezent doar calitativ.

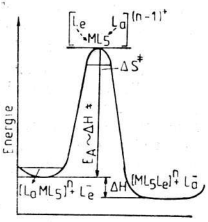


Fig. 6.3. Substituţie nucleofilă sincronă $SN2$.

Se deosebeşte un *„back-strain-effect"* atunci cînd factorii sterici acţionează în interiorul moleculelor de reactanţi, deci aplicabil la $SN1$ şi *„front-strain-effect"* cînd factorii sterici împiedică reactanţii să formeze

complexul activat, deci care acționează ca la mecanismul *SN*2 prin încetinirea vitezei de reacție.

Pentru procesul

$$[Co(L—L)_2\,Cl_2]^+ + H_2O \rightleftharpoons [Co(L—L)_2H_2O\,Cl]^{2+} + Cl^-$$

unde L—L este un ligand chelatizant derivat de la etilendiamină prin înlocuirea carbonului metilenic cu derivați care lungesc molecula, expresia vitezei de reacție este:

$$v = k \cdot [Co(L—L)_2Cl_2]^+$$

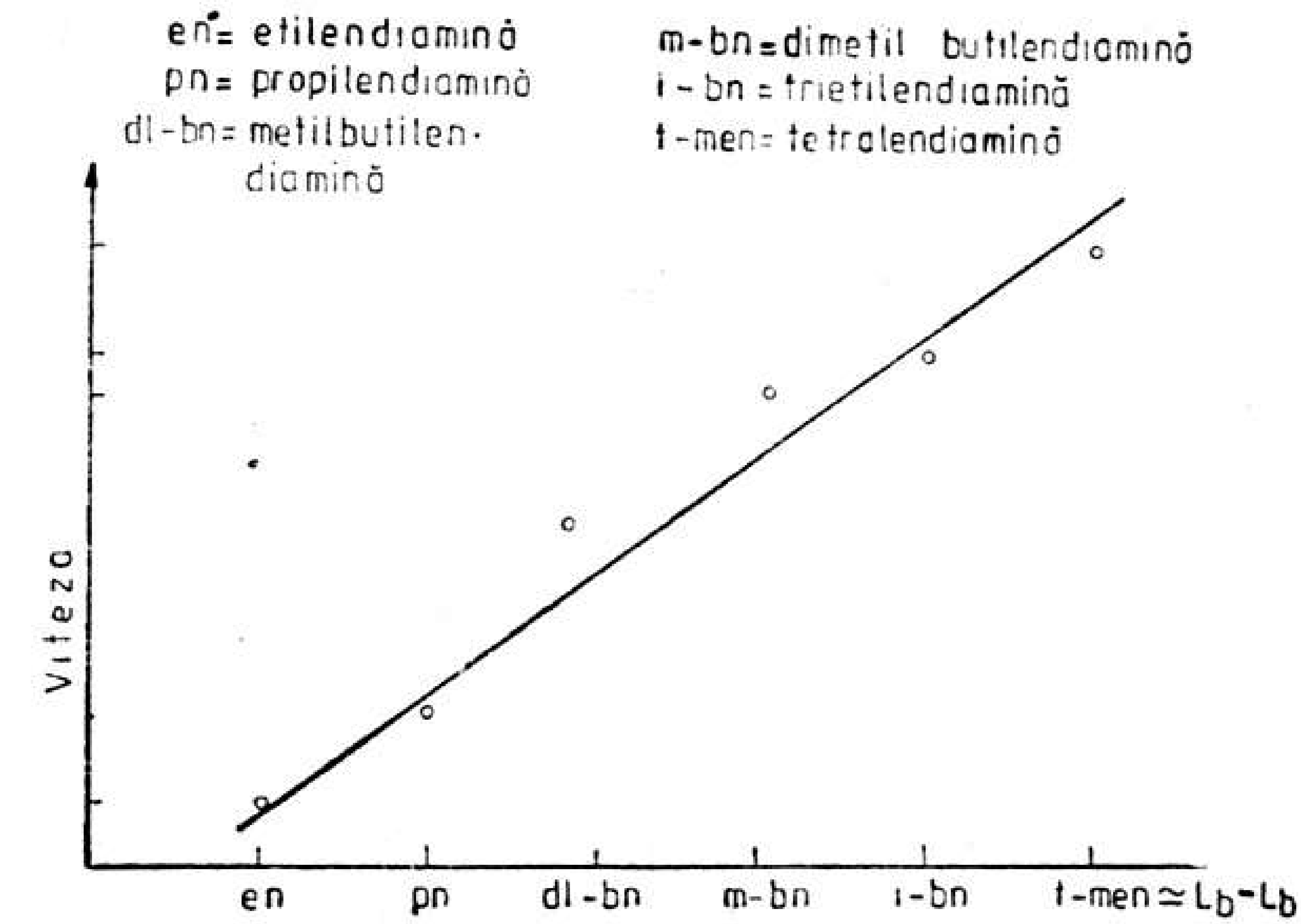
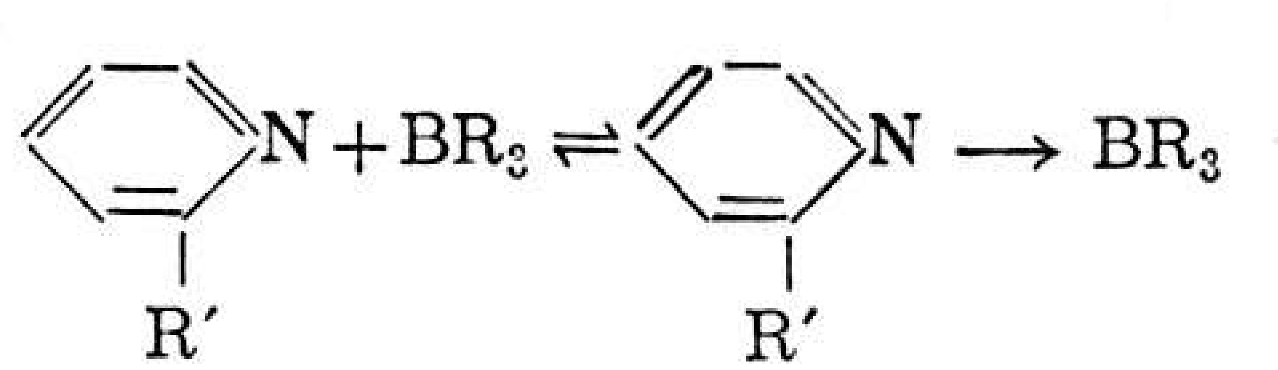


Fig. 6.4. Dependența vitezei de reacție de natura ligandului (mărimea L—L), mecanism *SN*1.

deci o reacție de ordinul 1 cu mecanism monomolecular *SN*1, iar reprezentarea grafică a vitezei de reacție în funcție de natura ligandului conduce la o dreaptă (fig. 6.4).

Efectele sterice cresc cu lungimea ligandului și acestea fac complexul activat din ce în ce mai instabil și descompunerea sa se realizează din ce în ce mai ușor, deci cu o viteză mai mare. La „front-strain effect", mărimea substituenților din molecula donorului împiedică formarea complexului activat și viteza de reacție se micșorează. Spre exemplu, în reacția dintre piridinelele substituite și trialchilii de bor



viteza de reacție depinde de spațiul ocupat de R′ și de R. Cînd aceștia sînt voluminoși, constanta de stabilitate a complexului activat devine mai mică.

6.2.4.2. **Efectul presiunii.** Se interpretează efectul presiunii prin prisma volumului pe care-l ocupă complexul activat și anume:

Reacțiile pentru care complexul activat are un volum mai mare ca reactanții vor fi încetinite de efectul presiunii, iar cînd acest volum este mai mic vor fi accelerate

$$V^{\neq} = V_{AB} - (V_A + V_B)$$

cu $V^{\neq}$ s-a notat volumul complexului activat. Reacțiile care posedă o entropie de activare mai mare au nevoie, pentru complexul activat, de un spațiu mai mare și creșterea presiunii va micșora viteza de reacție. Acestea sînt reacțiile monomoleculare *SN*1. La reacțiile cu schimb de liganzi după *SN*1 se obține un volum mai mare, iar după *SN*2 un volum mai mic ca al reactanților.

Pentru reacția:

$$[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + H_2O^* \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5H_2O^*]^{3+} + H_2O$$

s-a găsit o valoare pentru $\Delta V^{\neq}$ de $+12$ deci scindarea legăturilor în complexul activat va fi favorizată față de formarea legăturilor noi. În consecință ea va decurge după *SN*1.

6.2.4.3. **Efectul solventului.** Reacțiile de substituție arată o dependență a vitezei de reacție de natura solventului. Această dependență este deosebit de marcantă în cazul *SN*1, dar mult mai puțin importantă la *SN*2.

Se discută încă prin ce proprietate influențează solventul viteza unei reacții. Apreciem că acțiunea solventului este multiplă și simultană, chiar dacă pentru ușurința studiului prezentăm separat fiecare proprietate. Proprietățile ionizante și disociante sînt atestate de faptele experimentale prin care se confirmă că reacțiile care *produc ioni* din specii neutre sînt accelerate de solvenții ionizanți buni. Dar reacțiile în care ionii se unesc pentru a forma molecule neutre decurg mai lent în solvenți ionizanți și mai repede în cei nepolari. Constanta dielectrică este de multe ori în legătură cu accelerarea sau încetinirea reacțiilor.

Solvenții polari, protici ca H_2O, NH_3, alcooli etc., care acționează nucleofil sau electrofil dar și prin legături de hidrogen, accelerează reacțiile *SN*1, cu mecanism monomolecular, deoarece cationii și anionii formați sînt bine stabilizați prin solvatare.

Solvenții dipolari, aprotici, care au doar caracter nucleofil ca acetona, acetonitrilul, nitrometanul sau dimetilsulfoxidul, neformînd legături de hidrogen și nestabilizînd bine ionii, vor favoriza doar reacțiile *SN*2.

În sfîrșit, solvenții cu caracter electrofil care sînt acizii *Lewis* BCl_3, $AlCl_3$, $SbCl_3$ etc. stabilizează preferențial anionii și reprezintă buni catalizatori pentru numeroase reacții.

În tabelul 6.9 prezentăm rezumativ caracteristicile diferitelor reacții de substituție nucleofilă.

După cum am văzut, sarcina speciilor reactante sau a produșilor are mare importanță cînd se discută efectul solventului. De aceea s-au clasificat reacțiile *SN* în 4 tipuri diferite.

Tabelul 6.9

Caracteristici ale diferitelor reacții de substituție nucleofilă

	SN_1	SN_2
Mecanism	Două etape $A{-}X \rightarrow A^+ \overset{+D:}{\rightarrow} A{-}D$	O singură etapă $D: + A{-}Z \rightarrow D{-}A + X:$
Condiții obișnuite de reacție	Acide	Bazice
Cinetică	Ordinul 1, reacție unimoleculară	Ordinul 2, reacție bimoleculară
Stereochimie	Racemizare → inversie	Inversie
Efecte de solvent	Favorizat de solvenți polari	Polaritatea solventului joacă arareori un rol
Reacții competitive	Eliminare transpoziții	Eliminare cu agenți nucleofili puternic bazici
Grupări deplasate X	$I > Br > Cl \gg F$; —OH—OR, —O COR } H^+ sau BF_3	$I > Br > Cl \gg F$ (—OH —OR niciodată)

Tipul 1: Reactant nucleofil negativ — Substrat neutru

$$OH^- + RCl \rightleftharpoons ROH + Cl^-$$

$$I^- + RCl \rightleftharpoons RJ + Cl^-$$

Tipul 2: Reactant nucleofil neutru — Substrat neutru

$$R_3N + R'Cl \rightleftharpoons R_3\overset{+}{N}R' + Cl^-$$

$$NH_3 + RCl \rightleftharpoons R\overset{+}{N}H_3 + Cl^-$$

$$H_2O + RCl \rightleftharpoons R\overset{+}{O}H_2 + Cl^-$$

Tipul 3: Reactant nucleofil negativ — Substrat pozitiv

$$OH^- + R\overset{+}{N}R_3 \rightleftharpoons ROH + R_3'N$$

$$I^- + R\overset{+}{N}R_3' \rightleftharpoons RI + R_3'N$$

Tipul 4: Reactant nucleofil neutru — Substrat pozitiv

$$NH_3 + R\overset{+}{S}R_3'' \rightleftharpoons R\overset{+}{N}H_3 + SR_3''$$

$$H_2O + R\overset{+}{S}R_3'' \rightleftharpoons R\overset{+}{O}H_2 + SR_3''$$

$$R_3'N + R\overset{+}{S}R_3'' \rightleftharpoons R\overset{+}{N}R_3' + SR_3''$$

Modelul electrostatic simplu propus de Hughes și Ingold ține seama de interacțiunile între ioni și molecula de solvent în starea inițială și în starea de tranziție. Dacă în starea de tranziție *apar* sarcini ionice sau *concentrează în volum mic* sarcini preexistente, viteza de reacție crește paralel cu polaritatea solventului. A cunoaște viteza reacției înseamnă deci cunoașterea stării de tranziție, deci a mecanismului de reacție. Pentru cele 2 mecanisme *SN* se obțin datele din tabelul 6.10, care confirmă ipoteza făcută.

Tabelul 6.10

Influența solventului asupra vitezei de reacție la substituția nucleofilă

Tipul de reacție	Produsul inițial	Complexul activat	Variația sarcinii în timpul activării	Efectul creșterii polarității solventului asupra vitezei de reacție
SN_1	R—X	R^+ — — — X^-	Separare de sarcini contrare	Accelerare
SN_1	$R—X^+$	$R^{\delta+}$ — — — $X^{\delta-}$	Dispersie de sarcină	Încetinire
SN_2	Y+R—X	$Y^{\delta+}$ — — R — — $X^{\delta-}$	Separarea de sarcini contrare	Accelerare
SN_2	$Y^-+R—X^-$	$Y^{\delta-}$ — — R — — $X^{\delta+}$	Dispersie de sarcină	Încetinire
SN_2	$Y+R—X^+$	Y — — R — — $X^{\delta+}$	Dispersie de sarcină	Încetinire
SN_2	$Y^-+R—X^+$	$Y^{\delta-}$ — — R — — $X^{\delta+}$	Neutralizarea sarcinilor	Încetinire

Un alt factor important îl reprezintă polarizabilitatea agentului nucleofil (al donorului). Spre exemplu tioureea, trifenilfosfina sau iodura sînt mai nucleofili decît ne-am aștepta pe criteriul bazicității lor. Deci în momentul reacției acestei specii se polarizează suplimentar, de unde rezultă o creștere a bazicității și agentul se apropie mai mult de substrat, fără a interveni procesele repulsive de electroni. În acest fel, complexul activat este mai stabilizat, mai sărac în energie și reacția decurge mai repede. Pe de altă parte un donor este solvatat. Pentru a reacționa el trebuie mai întîi să se desolvateze, ceea ce se poate realiza mai ușor dacă solventul este aprotic. În solvenți protici donorul este puternic solvatat și reacția decurge mai greu: spre exemplu ionul fluorură care formează legături de hidrogen puternice cu solvenți protici, va fi un agent nucleofil (donor) slab în acești solvenți, ceea ce se constată în practică stabilindu-se o serie de reducere a reactivității paralel cu reducerea valorilor pK_a:

$$C_2H_5O^- > HO^- > C_6H_5O^- > CH_3CO_2 > H_2O \text{ și } RS^- > RO^-$$
$$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$$

Efectul α. Hidroxilamina NH_2—OH sau ionul O_2H^- arată o nucleofilie mai mare decît s-ar aștepta, judecînd după bazicitatea și polarizabilitatea lor. Rezultă că în acest caz intervine un alt factor care sporește nucleofilia. Caracteristica acestor specii este faptul că în poziția α față de atomul ce acționează nucleofil, ele mai posedă un atom care are perechi neparticipante de electroni. Aceasta trebuie să fie cauza creșterii nucleofiliei.

Reactivitatea relativă a grupelor deplasate. Grupările deplasate X se comportă invers față de agenții nucleofili și vor prezenta, de aceea, o ordine inversată a reactivității lor. Astfel, bazele foarte tari, care sînt agenți nucleofili buni, sînt greu de dezlocuit pe cînd bazele slabe, mai stabile, se dezlocuiesc ușor.

Gruparea deplasată cea mai reactivă care conține atomi de oxigen este fluorsulfatul — FSO_2O^- în concordanță cu valoarea pK_a foarte mică a acidului său conjugat acidul fluorsulfonic — FSO_2OH.

În raport cu polarizabilitatea grupei, ordinea este aceeași ca la agenții nucleofili și anume la halogenuri este concordant cu ordinea legăturilor C—X. Ne explicăm aceasta prin faptul că legăturile C—I fiind mai slabe ca cele C—Cl, ele se vor desface mai ușor, deci iodura este o grupă deplasată mai bună.

$$I^- > Br^- > Cl^- > F^- \text{ și } R{-}S^- > R{-}O^-$$

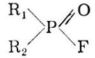
Bazele tari nu constituie, de obicei, grupe deplasate: ionii $H\bar{:}$, $R_3C\bar{:}$, $R_2N\bar{:}$, $R{-}O\bar{:}$ sau $HO\bar{:}$ nu pot fi dezlocuiți în medii neacide (oxigenul poate fi dezlocuit în cazuri de cataliză electrofilă).

Dacă ne referim acum la diferiți atomi de care este legată gruparea deplasată, se constată următoarele:

— La compușii tetraedrici ai borului $NH_4[BF_4]$ se sesizează o viteză a atacului nucleofil în ordinea (clorura nemanifestînd un efect)

$$OH^- > F^- > H_2O.$$

La compușii sulfului IV se constată că bazicitatea grupei deplasate are rol mai important ca la cei de S(II). În reacțiile de substituție la fosforul tetraedric, mecanismul este influențat de gruparea deplasată astfel: capacitatea de reacție a F^- și a nucleofililor ce conțin O este foarte mare și decurge după *SN*2. Cauza, se crede, că rezidă din faptul că fosforul avînd orbitali *d* neocupați poate forma, pe lîngă legăturile σ normale și legături π, *pd* în complexul activat. Experimental se obțin valori scăzute ale energiilor de activare și viteze mari de reacție, ceea ce pledează pentru presupunerea făcută. Tăria schimbului nucleofil variază și cu ligandul legat la fosfor. La compuși de tipul:



unde R_1 este grupă etil sau etoxil, viteza de reacție variază cu natura lui R_2. Deoarece gruparea R_1 formează legături cu orbitalii *d* ai fosforului, mecanismul nu mai este *SN*2 ci *SN*1. Numai atunci cînd R_1 și R_2 sînt grupări etil, mecanismul este tot *SN*2.

Grupa deplasată părăsește substratul cu atît mai repede cu cît bazicitatea ei este mai mică și aceasta va favoriza o *SN*1.

Cînd gruparea deplasată este un radical nu un ion, migrarea acestuia prin solvent va fi condiționată de viteza sa de difuzie. Procesul este mai ușor de urmărit la macroradicali, unde nu se determină constanta de viteză ci constanta de difuzie care devine etapă determinantă de viteză $K_d \gg K$. Radicalii ce se obțin se vor găsi înconjurați cu molecule de solvent, vor fi prinși ca într-o „cușcă de solvent" unde se vor recombina datorită distanței mici. Pentru a obține radicali liberi — spre exemplu în polimerizări radicalice — aceștia vor trebui să părăsească cușca și să difuzeze în masa de reacție. În cazul fotolizei moleculelor de iod, efectul de cușcă scade în măsură însemnată randamentul cuantic al reacției.

După cum s-a văzut, nu numai condițiile termodinamice, dar și cele cinetice au rol important în desfășurarea și în viteza unei reacții. În tabelul 6.11 redăm cîteva date termodinamice pentru aprecierea unei reacții simple. Reacțiile dintre P și O sau Cl decurg spontan, deoarece energia de formare a legăturilor este mai mare ca media valorilor energiei de formare a compușilor elementari P sau Cl, de aceea se preferă unirea P cu O sau cu Cl în loc de formarea P_4 sau Cl_2. Legăturile P—O se întăresc și prin formarea suplimentară de legături cu orbitalii *d* liberi ai P. Reacția dintre H_3PO_4 și $HClO_4$ cu formare de $[P(OH)_4]ClO_4$ nu decurge spontan termodinamic, deoarece H_3PO_4 posedă o repartizare mai avantajoasă a tăriei legăturilor.

Dar, efectul schimbului dintre un substrat și un agent nucleofil poate fi comparat cu interacțiunea dintre un proton și o bază. Fosforul tetraedric poate fi comparat cu un proton deoarece are orbitalii *d* liberi și o încărcare electrică pozitivă mare. Dar cînd la P este legat unul sau mai mulți O, aceștia ocupă orbitalii *d* cu formarea de legături π și fosforul își reduce încărcarea pozitivă, devenind mai puțin sensibil la atacul nucleofil. Mecanismul reacției de substituție se va schimba din *SN*2 în

Valori termodinamice pentru unele reacții de asociere ionică în soluții apoase la 298 K

Reacția	ΔG° [kcal·mol^{-1}]	ΔH° [kcal·mol^{-1}]	ΔS° [cal·grad^{-1}·mol^{-1}]
$Li^- + OH^-$	0,11	—	—
$Na^+ + OH^-$	0,95	—	—
$Na^+ + NO_3^-$	—0,82	—	—
$K^+ + NI_3^-$	0,27	—	—
$Li^+ + P_2O_7^{4-}$	—4,21	—	—
$Na^+ + P_2O_7^{4+}$	—3,26	—	—
$K^+ + P_2O_7^{4-}$	—3,13	—	—
$Tl^+ + OH^-$	—1,12	0,37	5,10
$Tl^- + Cl^-$	—0,93	—1,43	1,7
$Tl^- + Br^-$	—1,20	—2,45	—4,2
$Tl^+ + NO_3^-$	—0,45	—0,65	—1,5
$Tl^- + CNS^-$	—1,09	—2,96	—3,5
$Tl^+ + N_3^-$	—0,53	—1,63	—2,7
$Ag^+ + Cl^-$	—4,50	—2,70	6,4
$Ag^+ + IO_3^-$	—1,13	5,14	20,5
$Pb^{2+} + NO_3^-$	—1,62	—0,57	3,5
$Pb^{2+} + Cl^-$	—2,20	1,25	11,5
$Pb^{2+} + Br^-$	—2,53	—0,3	9,4
$Pb^{2+} + I^-$	—2,62	—0,3	7,4
$Cd^{2+} + Cl^-$	—2,67	0,98	12,1
$Cd^{2+} + Cl^-$	—2,68	1,10	12,7
$Cd^{2+} + Br^-$	—2,93	—0,32	8,9
$Cd^{2+} + Br^-$	—2,92	—0,77	7,2
$Cd^{2+} + I^-$	—3,34	—2,05	4,3
$Ca^{2+} + OH^-$	—1,91	1,19	10,4
$Ca^{2+} + OH^-$	—1,86	1,25	11,3
$Sr^{2+} + OH^-$	—1,12	1,15	7,5
$Ba^{2+} + OH^-$	—0,87	1,75	8,4
$Mg^{2+} + OH^-$	—3,50	—	—
$Ca^{2+} NO_3^-$	—0,38	—	—
$Sr^{2+} + NO_3^-$	—1,11	—	—
$Ba^{2+} + NO_3^-$	—1,25	—	—

Reacția	ΔG° [kcal·mol⁻¹]	ΔH° [kcal·mol⁻¹]	ΔS° [cal·grad⁻¹·mol⁻¹]
$Mg^{2+}+IO_3^-$	−0,98	—	—
$Ca^{2+}+IO_3^-$	−1,21	—	—
$Sr^{2-}+IO_3^-$	−1,36	—	—
$Ba^{2-}+IO_3^-$	−1,50	—	—
$Mg^{2+}+S_2O_3^{2-}$	−2,49	—	—
$Ca^{2+}+S_2O_3^{2-}$	−2,65	—	—
$Sr^{2+}+S_2O_3^{2-}$	−2,77	—	—
$Ba^{2+}+S_2O_3^{2-}$	3,77	—	—
$Mg^{2+}+CH_3CO_2^-$	− 1,69	− 1,52	− 0,6
$Ca^{2+}+CH_3CO_2^-$	− 1,69	0,91	8,7
$La^{3+}+OH^-$	− 4,10	—	—
$Fe^{3+}+OH^-$	−16,10	− 3,0	44
$U^{4+}+OH^-$	−18,2	− 2,5	52
$Ca^{2+}+SO_4^{2-}$	− 3,15	1,65	16,1
$Mg^{2+}+SO_4^{2-}$	− 3,22	4,55	26,1
$Mn^{2+}+SO_4^{2-}$	− 3,07	3,37	22,6
$Co^{2+}+SO_4^{2-}$	− 3,21	1,74	16,6
$Ni^{2+}+SO_4^{2-}$	− 3,16	3,31	21,7
$Zn^{2+}SO_4^{2-}$	− 3,25	4,01	24,4
$La^{3+}+CH_2(CO_2)_2^{2-}$	− 6,79	4,8	39
$Ga^{3+}+CH_2(CO_2)_2^{2-}$	− 7,32	5,1	42
$La^{3+}+CH_2(CO_2)_2^{2-}$	− 7,77	5,2	44
$La^{3+}+Fe(CN)_4^{3-}$	− 5,09	2,0	23,9
$La^{3+}+Co(CN)_4^{3-}$	− 5,13	1,33	21,7
$Hg^{2+}+Cl^-$	−10,0	− 4,8	17
	− 9,16	− 5,9	11,1
		− 5,5	12,4
$HgCl^++Cl^-$	8,80	− 6,9	6,3
$HgCl_2+Cl^-$	− 1,29	− 2,2	− 3,0
$HgCl_3^-+Cl^-$	− 1,43	0,1	5,1
$Hg^{2+}+Br^-$	−13,3	−10,6	9
		−10,2	7,1
$HgBr^++Br^-$		−11,0	1,1
$Hg^{2+}+4Br^-$	−28,47	−27,7	3,0

Reacţia	ΔG° [kcal·mol^{-1}]	ΔH° [kcal·mol^{-1}]	ΔS° [cal·grad^{-1}·mol^{-1}]
$Hg^{2+} + I^-$	—18,4	—17,6	3,0
		—18,0	— 1,5
$HgI_2^+ + I^-$		—16,2	— 4,2
$Hg + 4I^-$	—40,57	—44,3	—13,4
$Fe^{3+} + Cl^-$	— 0,63	4,3	16,7
	— 1,4	3,4	16,1
$Cr^{3+} + Cl^-$	0,94	6,1	17,2
$CrCl^{2+} + Cl^-$	2,06	4,3	7,5
$Cr^{3+} + Br^-$	4,55	5,1	4,9
$Tl^{3+} + Cl^-$	— 0,74	— 5,45	14,5
$TlCl^{2+} + Cl^-$	— 7,39	— 4,40	10,1
$TlCl_2^+ + Cl^-$	— 3,46	— 1,1	8,0
$TlCl_3 + Cl^-$	— 2,95	— 0,3	8,9

*SN*1. Schimbarea mecanismului la fosfor şi condiţiile termodinamice nefavorabile pentru obţinerea $[P(OH)_4]ClO_4$ au deci aceeaşi cauză.

Borul în compuşi tricovalenţi mai are un orbital liber şi va suporta uşor atacul unui agent nucleofil pentru a forma compuşi tetraedrici sp^3 după un mecanism *SN*2. Comparaţia borului +3 cu protonul este, de asemenea, permisă; şi aici condiţiile termodinamice favorabile pentru decurgerea spontană a reacţiilor la borul tricoordinat sînt de aceeaşi natură ca cele cinetice.

În cazul în care comparaţia cu protonul nu mai este permisă, trebuie considerată polarizabilitatea agentului nucleofil pentru a putea prevedea mecanismul de reacţie.

Diferenţele de solvatare între reactanţi şi complexul activat vor conduce la o reacţie ce se va desfăşura cu formarea:

— ionilor din molecule neutre, deci separarea ionilor;
— moleculelor neutre din ioni, sau unirea ionilor, sau
— reacţia între ioni şi moleculele neutre.

Separarea ionilor. La formarea ionilor din molecule neutre, energia de activare este, în general, independentă de solvent. În schimb entropia de activare va fi întotdeauna negativă şi anume cu atît mai puternică cu cît solventul este mai puţin polar. Viteza de reacţie creşte cu creşterea polarităţii solventului şi va fi determinată dominant de modificarea termenului entropic. Complexul activat va fi aici o combinaţie extrem de polară şi solventul va fi puternic ordonat în jurul complexului.

Scăderea entropiei este deci legată de acest proces de ordonare. Există o diferenţă însă, între scăderea entropiei la solvenţi polari şi nepolari şi aceasta se datoreşte ordinei moleculelor în solventul pur. Solvenţii

polari au moleculele destul de orientate unele față de altele, de aceea o creștere a orientării față de complexul activat este de mică anvergură. Scăderea entropiei va fi relativ mică. La solvenții nepolari, moleculele sînt mai dezordonate și orientarea lor față de complexul activat și de ionii formați va fi de mare anvergură, iar drept consecință entropia va scădea în măsură însemnată.

Unirea ionilor. La unirea ionilor trebuie să se facă deosebirea între reacții cu formarea imediată a unei molecule neutre sau reacții la care se formează legături covalente sau se rup legături covalente. Transferul de electroni se încadrează în ultimul tip.

Unirea ionilor minerali cu formarea moleculelor sau asociațiilor de ioni decurge extrem de repede și viteza de reacție va depinde doar de viteza de difuzie a ionilor prin soluție. Solvenții nepolari ușurează acest proces.

Reacțiile de formare a moleculelor din ioni decurg cel mai repede în solvenți nepolari.

Pentru al doilea caz, vitezele de reacție sînt tot atît de mici ca și la reacțiile dintre molecule neutre, cum ar fi pentru reacția:

$$OH^- + (CH_3)_3S^+ \longrightarrow HO\text{—}CH_3 + S(CH_3)_2$$

Formarea unei molecule neutre prin reacția dintre doi ioni are ca rezultat eliberarea unei fracțiuni din moleculele solventului care formau sfera de solvatare. Aceste molecule vor trece dintr-o stare de ordine avansată într-una mai puțin avansată, mai bogată în entropie.

Entropia complexului activat la reacțiile dintre ioni de semn contrar este mai mare ca a reactanților, entropia de activare este pozitivă.

La reacții între ioni de același semn, entropia de activare este negativă.

Spre exemplu reacțiile la care participă reactanții:

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + CHS^- \quad \Delta S^{\neq} = 3\ J \cdot mol^{-1} \cdot {}^\circ C^{-1}$$
$$[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + OH^- \quad \Delta S^{\neq} = 84\ J \cdot mol^{-1} \cdot {}^\circ C^{-1}$$

și pentru a doua regulă

$$S_2O_4^{2-} + S_2O_4^{2-} \quad \Delta S^{\neq} = -173\ J \cdot mol^{-1} \cdot {}^\circ C$$
$$S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-} \quad \Delta S^{\neq} = -131\ J \cdot mol^{-1} \cdot {}^\circ C$$
$$[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + Hg^{2+} \quad \Delta S^{\neq} = -\ 99\ J \cdot mol^{-1} \cdot {}^\circ C$$

Termenul entropic va influența mai mult viteza reacțiilor dintre ioni, comparativ cu energia de activare.

Coeficienții de activare ai reactanților dizolvați variază cu tăria ionică a soluției (efect salin) și de aceea constanta de viteză va depinde, de asemenea, de concentrația în ioni. Cînd cei doi reactanți sînt ioni, această influență este mai însemnată. Teoria *Debye* și *Hückel* conduce la următoarea concluzie verificată experimental:

O reacție între doi ioni de același semn este accelerată de creșterea tăriei ionice a soluției, iar o reacție între ioni de semn contrar este încetinită.

Reacții între ioni și dipoli. Comparativ cu cazul precedent aici sînt forțe electrostatice mai slabe. Complexul activat are acum aproape aceeași încărcare ca și reactanții separați. Modificarea de entropie va fi mică. *Scăderea constantei dielectrice a solventului va conduce la o creștere a forțelor de atracție dintre ion și dipol și prin aceasta viteza de reacție va crește.*

Relația Grunwald Winstein. În dorința de a corela efectele solvenților s-a introdus o scală a activității cinetice a solvenților valabilă mai ales pentru separarea ionilor. Drept reacție standard a fost aleasă solvoliza clorurii terț-butil:

$$(CH_3)_3CCl \xrightarrow{\text{solv}} (CH_3)_3C^+ + Cl^-$$

$$(CH_3)_3C^+ + \text{solvent} \longrightarrow \text{produs}$$

În această reacție, disocierea în ioni este etapa determinantă.

Experimental se găsește o relație între constanta de viteză k și constanta unui solvent de referință k_0, aici amestecul 80% etanol 20% apă:

$$\log k_A - \log k_0 = mY \qquad (6.33)$$

m este sensibilitatea substratului la puterea de ionizare a mediului ($m=1$ pentru clorura de terț-butil), iar Y este scara introdusă cu valori prezentate în tabelul 6.12. Y este o măsură mai exactă a efectului ionizant al solventului decît constanta dielectrică.

Tabelul 6.12

Determinarea cîtorva valori Y din ecuația:

$$\log \frac{k}{k_0} = m \cdot Y$$

Sistem solvent A—B	Valoarea [% A]	Y
Alcool etilic — apă	100	—2,033
	95	—1,285
	90	—0,747
	80	0,000
	60	1,124
	40	2,196
	20	3,051
	0	3,493
Alcool metilic — apă	100	—1,090
	80	0,381
	60	1,492
	40	2,390
	20	3,025

Scara cinetică de referință urmărește deci să redea numai influența efectelor fizice ale solvenților; de aceea sistemele trebuie alese cu grijă pentru a se elimina influența proceselor chimice. De aceea, metoda co-

relării cinetice a reacției cu scara cinetică de referință permite stabilirea naturii specifice sau nespecifice a solvatării.

Deosebit de important este că s-au constatat corelații ale scărilor cinetice cu spectrele de absorbție și anume, cele două fenomene variază în același sens față de polaritatea solventului.

6.2.4.4. **Efecte izotopice.** S-a discutat pînă acum reacția chimică ca un proces influențat exclusiv de învelișul de electroni și de ordinea acestora. Dar nucleul are efectul său deoarece masa diferită a nucleului atrage modificări în formele de mișcare ale atomilor și moleculelor cum ar fi cele de translație, rotație sau vibrație. Exprimînd constanta de viteză k^u pentru reactanți cu izotopi ușori și k^g pentru cei grei vom obține influența cinetică a izotopilor

$$\alpha_i = \frac{k^u}{k^g} \tag{6.34}$$

Desigur că mărimea α_i va depinde de raportul maselor izotopice și cel mai bine se observă acest efect la deuteriu cu masa 2, față de hidrogenul obișnuit sau la tritiu cu masa 3 față de 1 (la oxigen raportul 180/160 este de 1,125). În tabelul 6.13 redăm cîteva valori ale α_i pentru diferite legături. Cercetări efectuate pe reacția de bromurare a nitrometanului confirmă relația de mai sus.

Tabelul 6.13

Efecte cinetice izotopice α_i pentru diferite legături

Legătura		α_i
C—H	C—D	6,9
N—N	N—D	8,5
O—H	O—D	10,6
H—H	H—D	3,7
H—H	D—D	19,5
C^{12}—C^{12}	C^{12}—C^{13}	1,07

6.2.5. RELAȚII LINIARE DE ENERGIE LIBERĂ

6.2.5.1. **Relația liniară și entalpia liberă.** Relațiile acestea reprezintă o grupă de ecuații care redau dependența energiei libere a unei reacții de diferiți factori care influențează complexul activat.

Considerînd variația de entropie constantă, se găsește o relație între entalpia de activare și modificarea entalpiei libere de reacție. Ținînd seama de relația:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

se poate reda variația ΔG° în funcție de constantele de viteză și de echilibru astfel:

$$\log \frac{k_1}{k_2} = \beta \log \frac{K_1}{K_2} \tag{6.35}$$

unde β este o constantă.

6.2.5.2. **Compensarea entalpie-entropie.** Stabilirea relaţiilor liniare de energie liberă presupune că entropia sistemului rămîne constantă, or această condiţie prealabilă, deşi definită, nu este întîlnită întotdeauna în realitate. În multe serii de reacţii valorile entropiei oscilează de la un compus la altul. În majoritatea reacţiilor însă, se constată că o modificare de entropie este însoţită de o modificare de entalpie. Prin aceasta se creează condiţii de a reprezenta în diagrame logaritmice, legătura dintre entalpia liberă şi entalpia de reacţie chiar dacă entropia variază neregulat.

L e f f l e r găseşte o relaţie de forma:

$$\Delta H^{\neq}=\Delta H_0^{\neq}+\beta\Delta S^{\neq} \tag{6.36}$$

unde $\Delta H_0^{\neq}$ este intersecţia dreptei pentru $\Delta S^{\neq}=0$, iar β panta dreptei şi are dimensiunea unei temperaturi. Introducînd valoarea lui $\Delta H^{\neq}$în relaţia

$$\Delta G^{\circ}=\Delta H^{\circ}-T\Delta S^{\circ} \quad \text{se obţine}$$

$$\Delta G^{\neq}=\Delta H_0^{\neq}+(\beta-T)\Delta S^{\neq}$$

unde în cazul în care $T=\beta$ atunci $\Delta G^{\neq}=\Delta H_0^{\neq}=\text{const.}$

La această temperatură reacţiile care satisfac relaţia 6.36 vor avea viteze egale. De aceea, *Leffler* numeşte β temperatură izocinetică, iar relaţia sa, relaţie izocinetică. Verificarea unei relaţii izocinetice pentru două reacţii dovedeşte faptul că aceste reacţii decurg printr-un mecanism comun. Însă determinările experimentale ale lui $\Delta H^{\neq}$ şi mai ales $\Delta S^{\neq}$ se fac cu destule erori, astfel încît interpretările trebuie făcute cu oarecare rezervă. Oricum nu se poate afirma că o modificare de entropie sau de entalpie ar modifica şi mecanismul de reacţie, deoarece aceste mărimi se compensează reciproc şi deci ele trebuie privite întotdeauna împreună.

BIBLIOGRAFIE

1. *R. T. Sanderson*, Chem. Educ., *41*, 13 (1964).
2. *H. Eyring*, Chem. Revs., *17*, 16 (1935).
3. *A. A. Frost, R. G. Pearson*, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim (1964).
4. *I. Fitz*, Reaktionastypen in der anorganischem Chemie, Akademie Verlag, Berlin (1975).
5. *E. Grunwald, S. Winstein*, J. Amer. Chem., Soc., *70*, 846 (1948).
6. *C. S. Swain, C. B. Scott*, J. Amer. Chem., Soc., *75*, 141 (1953).
7. *R. P. Bell*, „The Proton in Chemistry", Cornell University Press Ithaca N.Y. (1959).
8. *F. Badea*, Mecanisme de reacţie în chimia organică, Ed. ştiinţ. şi Enciclop. Bucureşti, 1972.

Capitolul 7

TIPURI DE REACȚII CHIMICE

Clasificarea reacțiilor chimice. Studiul reacțiilor trebuie condus în așa fel încît să permită nu numai analogii și deosebiri cu ajutorul cărora să putem analiza reacții cunoscute, dar să dea posibilitatea de a prevedea comportarea unor sisteme puse să reacționeze, să prezică reactivitatea acestora.

Privite din acest punct de vedere, criteriile de clasificare ale reacțiilor nu ar trebui să fie numai formale, cum sînt clasificările după materiile prime sau după utilizarea produșilor de reacție (tabelul 7.1.).

Tabelul 7.1

Clasificări ale reacțiilor chimice

Criteriul adoptat	Clasificarea
1. Starea de agregare a reactanților sau a produșilor	Reacții în faza omogenă gazoasă, lichidă, solidă Reacții eterogene gaz-lichid, lichid-solid, gaz-solid
2. Numărul reactanților sau produșilor	Descompuneri simple: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ Dublu schimb: $ZnSO_4 + SrO \rightleftharpoons ZnO + SrSO_4$
3. Natura produșilor	Sinteza de săruri, de acizi, de baze Sinteza de îngrășăminte, de pesticide etc.
4. Modul de acțiune al reactivului	Hidroliză, ammonoliză, etanoliză
5. Felul energiei care provoacă reacția	Reacții termice, fotochimice, electrochimice
6. Natura particulelor participante la reacție	Reacții ionice, moleculare, radicalice
7. Natura efectului obținut	Reacții de precipitare, de condensare, de polimerizare, de culoare, de deplasare, de neutralizare
8. Natura descompunerii sau formării substanțelor	Sinteză, analiză, metateză, substituție

Progresele înregistrate în cunoaşterea structurii moleculelor au stimulat şi clasificări care merg mai departe de formă, înspre profunzimea fenomenelor şi clasează reacţiile, printre altele, şi după o anumită teorie a legăturii chimice.

Astfel, ţinînd seama de caracteristicile orbitalilor implicaţi în reacţii, acestea pot fi clasificate în reacţii *termice, fotochimice* şi *radicalice.*

Reacţiile termice includ interacţiile între orbitali dublu ocupaţi ai moleculei A cu orbitali vacanţi ai moleculei B sau invers (fig. 7.1). Moleculele A şi B sînt deci în starea lor fundamentală în momentul reacţionării.

Reacţiile fotochimice cuprind interacţiile dintre reacţiile termice, în plus adăugîndu-se cele dintre orbitali vacanţi — orbitali simplu ocupaţi (cu un electron) şi cele dintre orbitali dublu ocupaţi — orbitali simplu ocupaţi (fig. 7.2). În reacţiile fotochimice, deci, una dintre molecule trebuie să fie într-o stare excitată (A*) în timp ce partenerul de reacţie poate rămîne în stare fundamentală.

În *reacţiile radicalice* interacţiile orbitalice sînt aceleaşi ca în reacţiile fotochimice (fig. 7.2), cu deosebirea că trebuie să existe radicali liberi reprezentaţi prin molecule sau atomi cu electroni impari (şi reacţiile dintre doi radicali se încadrează în această grupă).

Pentru a urmări şi trata reacţiile pe baza acestei clasificări, trebuie cunoscuţi direct (sau deduşi) toţi factorii care sînt implicaţi în reacţie şi

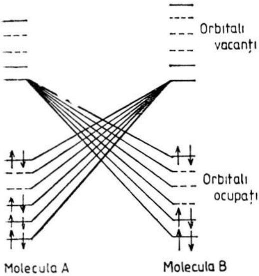


Fig. 7.1. Interacţiile orbitale implicate într-o reacţie termică A+B.

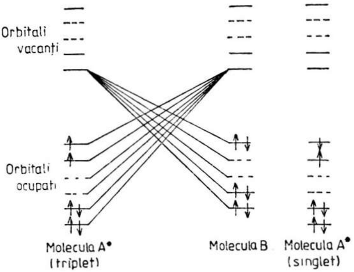


Fig. 7.2. Interacţiile orbitale implicate într-o reacţie fotochimică A+B.

care pot fi electrostatici, orbitali sau sterici [1] şi, desigur, calcularea energiilor de interacţie, probleme ce implică dificultăţi care încă nu au fost depăşite.

Un progres însemnat în cunoaşterea reactivităţii chimice îl aduce ideea că factorii orbitali implică simetria orbitalilor ce participă la reacţie. Există reguli de selecţie care stabilesc că factorii electrostatici sau

sterici intervin numai dacă se respectă factorii de simetrie, deci cînd un proces este interzis din punct de vedere simetric el este dezavantajat energetic.

Ţinînd seama doar de natura interacţiei, se consideră că există două clase mari de reacţii [2]:

— *interacţii donor-acceptor,* care includ toate reacţiile în care are loc un transfer formal de electroni între reactanţi, redat în figura 7.3. În reacţii consecutive acest transfer se referă la etapa determinată de viteză);

— *interacţii de schimb,* care cuprind reacţiile în care transferul de electron se realizează simultan în două sensuri opuse (fig. 7.4).

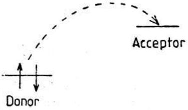


Fig. 7.3. Interacţie donor-acceptor.

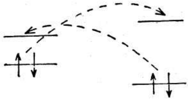


Fig. 7.4. Interacţie de schimb.

Interacţiile donor-acceptor intens studiate în ultima vreme au condus la ecuaţii generale cum sînt cele propuse de P e a r s o n şi care conţin termeni pentru aprecierea interacţiei electrostatice şi respectiv pentru interacţia covalentă. Aceşti termeni utilizează electronegativităţile orbitale (v. cap. 2). O categorie importantă a reacţiilor tip donor-acceptor o reprezintă aceea în care interacţia are loc între orbitalii moleculari de frontieră — orbitali vicinali — între care se stabileşte interacţia [3]. În acest caz, pentru fiecare moleculă este necesar să se stabilească orbitalii HOMO şi LUMO şi pe baza lor se pot calcula energiile de interacţie. Tot în această categorie intră şi teoria HSAB a lui P e a r s o n (v. cap. 7.1) care utilizează, de asemenea, electronegativităţile orbitale.

Reacţiile donor-acceptor pot fi *monocentrice* sau *bi-* şi respectiv *policentrice.* În aceste cazuri simetria orbitalilor de frontieră HOMO şi LUMO implicaţi în interacţie joacă un rol important, căci pentru ca o reacţie să fie permisă de-a lungul unei anumite căi de reacţie trebuie ca toate perechile de orbitali să se compună, adică să aibă acelaşi semn al funcţiilor de undă (coeficienţi de acelaşi semn).

Concluziile care se desprind din aceste studii în ce priveşte principalele forţe care operează într-o reacţie sînt:

— orbitalii moleculari ocupaţi ai unui sistem resping orbitalii moleculari ocupaţi ai celuilalt sistem;

— orice sarcină pozitivă dintr-un sistem molecular atrage orice sarcină negativă din celălalt sistem molecular;

— orbitalii ocupaţi — în special orbitalii HOMO — ai unui sistem interacţionează cu orbitalii vacanţi — în special orbitalii LUMO — ai celuilalt sistem, cauzînd o atracţie între molecule.

Cercetările moderne conduse în direcția cunoașterii factorilor implicați într-o interacție chimică — factori electrostatici, orbitali și sterici — ni se par mai promițătoare și credem că ele vor reprezenta o rezolvare mai aproape de scopul urmărit. Deocamdată aceste cercetări vizează mai ales chimia teoretică, astfel că din punct de vedere practic este necesar să acceptăm una dintre vechile clasificări, ghidîndu-ne în mod special după *ideea tratării unitare* a reacțiilor și mai ales după *ideea automatizării rezultatelor, a prelucrării lor pe calculatoare electronice.*

Reacții în soluții. Pentru sistematizarea reacțiilor în soluții, adoptăm drept criteriu de clasificare transferul de particulă (TPar). Pe baza acestui criteriu care permite automatizarea datelor experimentale obținute, se deosebesc următoarele reacții:

1) particula transferată este un proton (TP). Reacția poartă numele de *reacție acid-bază;*

2) particula transferată este un electron (TE). Reacția poartă numele de *reacție de oxido-reducere;*

3) particula transferată este un ligand (TL). Reacția poartă numele de *reacție cu formare de combinații complexe* sau *reacție de complexare.*

7.1. TRANSFER DE PROTONI. REACȚII ACID—BAZĂ

Prima clasificare a unor compuși chimici în acizi și baze aparține lui Arrhenius, completată apoi de lucrările lui Ostwald. După teoria *Arrhenius-Ostwald,* dezvoltată pentru soluții apoase, acidul este specia capabilă să ionizeze în protoni H^+, iar baza este specia care pune în libertate OH^-. Cum solventul considerat este apa, se acceptă ideea autoionizării apei: $H_2O+H_2O=H_3O^++OH^-$.

Teoria *Arrhenius* a avut o foarte mare importanță științifică deoarece a introdus în știință noțiuni clare din punct de vedere calitativ, a permis ordonarea și clasificarea cunoștințelor despre acizi și baze, prevăzîndu-se și comportarea lor, a permis utilizarea expresiilor cantitative despre tăria acizilor și bazelor prin calcularea constantelor de aciditate și de bazicitate, a introdus ca o idee nouă și autoionizarea solventului.

Limitele acestei teorii se referă mai întîi la faptul că se iau în considerare doar reacții în soluții apoase, apoi compuși ce nu conțin protoni în moleculă, dar în apă formează soluții acide sau bazice, cum ar fi SO_3 sau Na_2O, nu pot fi clasificați.

În sfîrșit compuși moleculari ca HCl care dizolvați în alt solvent, de exemplu în benzen, nu ionizează, sînt totuși considerați acizi. Compușii organici ca aminele, de exemplu, nu pot fi considerate baze deoarece nu conțin în molecula lor ioni OH^-.

7.1.1. TEORII MODERNE [4]

Ideile care au stat la baza clasificării *Arrhenius,* și anume prezența ionilor în soluție și autoionizarea solventului, au fost dezvoltate între timp și au generat alte teorii dintre care menționăm:

Teoria Brönsted-Lowry — teoria *protolitică*. Ideea de bază a clasificării o reprezintă transferul de proton. Acizii sînt donori de protoni, bazele sînt acceptori de protoni.

Teoria Cady și Elsey bazată pe ideile și cercetările lui F r a n k l i n, dezvoltată în mod special de J a n d e r — teoria *solventului*. Ideea de bază o reprezintă autoionizarea solventului. Acizii sînt combinații care, dizolvați, pun în libertate cationi identici cu ai solventului, iar bazele anioni identici. De exemplu, în amoniac lichid ca solvent se constată prezența ionilor de amoniu și amidă:

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

Deci în NH_3 lichid acizii sînt compuși care ionizează în amoniu $NH_4^+Cl^-$, $NH_4^+NO_3^-$ etc., iar bazele sînt reprezentate de amide: $NaNH_2$ etc.

Teoria Lux, Ebert și Konopik — teoria *ionotropă*. Ideea de bază este transferul de ion. Acizii sînt specii care cedează cationii sau care acceptă anionii. Bazele cedează anioni și acceptă cationi.

În această concepție, ideea de cuplu acid-bază s-a extins la toate perechile de specii. S-au relativizat astfel toate noțiunile de aciditate, bazicitate, neutralizare.

De exemplu:

Acid: donor + Bază: acceptor Solvent + Sare

1) $HCl + NaOH \rightleftharpoons H_2O + NaCl$

Acid: donor + Bază: acceptor ...... Sare

2) $HCl + NH_3 \rightleftharpoons ......\ NH_4Cl$

Acid: acceptor + Bază: donor ...... Sare

3) $Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightleftharpoons ......\ Na_2[Zn(OH)_4]$

Acid: acceptor + Bază acceptor + Solvent Sare

4) $SO_3 + NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4HSO_4$

În ce privește solvenții ionotropi, aceștia pot fi denumiți astfel:

— *prototropi* sau *protonotropi* — solvenți care transferă protoni de la o moleculă de solvent la alta, de exemplu apa;

— *fluorotropi* — compuși care cedează ioni fluorură F^-:

$$BrF_3 \rightleftharpoons BrF_2^+ + BrF_4^-$$

și similar solvenți clorotropi:

$$NOCl \rightleftharpoons NO^+ + Cl^-$$

$$POCl_3 \rightleftharpoons POCl_2^+ + Cl^-$$

$$CH_3COOCl \rightleftharpoons CH_3COO^+ + Cl^-$$

— *oxidotropi:* $2SO_2 \rightleftharpoons SO^+ + SO_3^-$

În această teorie se generalizează transferul de particulă, cation sau anion, și se definesc acizii și bazele în mod simetric ca funcții donor-ac-

ceptor. Teoria ionotropă se aplică bine și topiturilor de săruri unde are loc un transfer de ioni oxid O^{2-}.

Teoria Lewis — teoria *electronică*. Ideea de bază o reprezintă formarea unei legături coordinative între acid și bază. Acizii sînt particule care posedă orbitali liberi și pot accepta perechi de electroni neparticipanți cu care pot forma legături.

Acid: Bază (A : B). Compusul care se formează din reacția acid — bază *Lewis* este denumit *aduct*.

Acizii *Lewis* sînt:

— BF_3, $AlCl_3$, SO_3, CH_3^+ sau derivații săi;

— cationii care funcționează ca generatori de complecși;

— PF_5, AsF_5 sau $TiCl_4$ etc.;

— moleculele cu legătură dublă polarizată în care atomul pozitivat poate funcționa ca acid.

Baze *Lewis* sînt formate din:

— molecule: NH_3, PH_3 sau PR_3, amine, alcooli, eteri, mercaptani;

— anioni care funcționează ca generatori de complecși;

— molecule cu electroni π delocalizați: olefine, aromate.

Exemple de reacții acid — bază în teoria *Lewis*:

$$\underset{\text{Acid}}{B_2H_6} + \underset{\text{Bază}}{2NR_3} \rightleftharpoons \underset{\text{Aduct}}{2H_3B{-}NR_3}$$

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

$$SbCl_5 + Cl^- \rightleftharpoons [SbCl_6]^-$$

$$O{=}C{=}O + OH^- \rightleftharpoons [O{=}\underset{\substack{|\\ OH}}{C}{-}O]^-$$

$$Ag^+ + \text{Olefină} \rightleftharpoons [\text{Ag.olef.}]^+$$

Teoria electronică nu clasifică, printre acizi, moleculele reprezentative pentru donare de protoni ca HCl, H_2SO_4 etc. Multe substanțe au în molecula lor concomitent și orbitalii liberi și perechi de electroni neparticipanți (ar fi compuși amfoteri); nu există încă un criteriu cantitativ adecvat pentru a reda tăria relativă a acizilor și bazelor.

Teoria Ussanovici — acizii sînt specii care cedează protoni sau cationi, respectiv acceptă anioni sau electroni. Bazele sînt acceptori de cationi sau protoni, respectiv sînt donori de anioni sau electroni.

U s s a n o v i c i realizează pentru prima dată o încercare de a unifica toate tipurile de reacții chiar cele redox, într-o teorie comună. Cum ideea de bază reprezintă transferul unei particule încărcate electric, se reduce modelul propus la legătura ionică și nu poate fi extins pentru formarea de covalențe ca în teoria *Lewis*. De asemenea, nu există o interpretare cantitativă a tăriei acizilor și bazelor deși G. C h a r l o t a întreprins multe cercetări în acest sens, cercetări care sînt încă în curs.

Teoria Pearson — teoria *generalizată* a acizilor și bazelor denumită prescurtat HSAB (hart and soft acids and bases) sau, cu inițialele cuvin-

telor românești, ABDM: acizi și baze dure și moi. Ideea de bază o reprezintă reacțiile de substituție în formarea combinațiilor complexe, deci un transfer de particulă. În acest caz protonii sau electronii reprezintă particule particulare, deci toate reacțiile pot fi unificate. Teoria *Pearson* păstrează următoarele concepte:

— acizii și bazele pot fi diferite particule: atomi, ioni, molecule;

— perechea simetrică acid-bază;

— relativizarea tăriei acizilor și bazelor;

— acizii sînt în principal cationi, iar bazele anioni;

— o specie reacționează acid sau bazic după cum partenerul de reacție este mai bazic sau mai acid comparativ cu ea;

— se păstrează noțiunea de aduct introdusă de *Lewis* pentru a defini compusul format între un acid și o bază dar pe care *Pearson* îl numește *complex acid-bază.*

Într-o reacție de complexare un proces de schimb de liganzi sau de substituție se formulează general:

$$N+S—X \rightleftharpoons N—S+X$$

unde N este agent nucleofil, un ligand deci o bază; $S—X$ — un substrat acid, un complex acid-bază (aduct) care poate schimba o grupare X, iar această grupare ia o pereche de electroni (este deci o bază *Lewis*, în timp ce S este un atom electrofil (deci un acid *Lewis*)). Se poate scrie deci

$$\underset{\text{Bază}_2}{N} + \underset{\substack{\text{Complex}_1\\ \text{acid-bază}\\ (\text{aduct}_1)}}{S—X} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{Complex}_2\\ \text{acid-bază}\\ (\text{aduct}_2)}}{N—S} + \underset{\text{Bază}_1}{X}$$

După valoarea constantelor de echilibru ale acestei reacții precum și după constantele de viteză de reacție, se clasifică acizii și bazele în dure și moi astfel:

— acid dur este o particulă cu rază mică, cu încărcare electrică mare și fără electroni de valență. El este atomul acceptor;

— acid moale este o particulă în care atomul acceptor posedă o rază mare, o încărcare electrică pozitivă mică sau fără sarcină electrică și care are electroni de valență care pot fi parțial îndepărtați;

— baza dură este particula care posedă mulți electroni de valență;

— baza moale este particula ai cărei electroni de valență se pot ușor îndepărta, polariza sau schimba.

În tabelul 7.2. sînt prezentate cîteva specii în teoria HSAB.

Principiul de reacție este următorul: *acizii duri preferă formarea de legături coordinative cu baze dure, iar acizii moi cu bazele moi. Compușii formați astfel sînt stabili.* Reacția dintre acizi duri cu baze moi și invers conduce la produși instabili. De exemplu I_3^- este stabil deoarece I_2 este acid moale, I^- este bază moale; AgI_2^- este stabil; Ag^+ reprezintă acid moale, iar I^- este bază moale;

Tabelul 7.2

Specii dure şi moi în conceptul HSAB

Acizi duri	H^+, Li^+, Na^+, K^+ Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+} Al^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, As^{3+} BF_3, $Al(CH_3)_3$, Al_2Cl_6
Acizi de duritate intermediară	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+} $B(CH_3)_3$, SO_2, NO^+, $C_6H_5^+$, R_3C^+
Acizi moi	Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+} Cu^+, Ag^+, Tl^+, Hg_2^{2+} $GaCl_3$, GaI_3, B_2H_6 RO^+, RS^+, RSe^+, (R=Alchil) atomii metalelor
Baze dure	H_2O, OH^-, F^-, Cl^-, CO_3^{2-}, ClC_4^- NO_3^- ROH, RO^-, R_2O, NH_3, RNH_2
Baze de duritate intermediară	$PhNH_3$, C_5H_5N, N_3^-, Br^-, NO_2^-
Baze moi	R_2S, RSH, RS^-, I^-, SCN^-, R_3P, R_3As CN^-, RNC, CO, C_2H_4, H^-, R^-

din contră:

AgF_2^- este instabil deoarece Ag^+ este acid moale, dar F^- este bază dură;

I_2F^- este instabil, I_2 este acid moale, F^- este bază dură;

FeF_6^{3-} este stabil, Fe^{3+} este acid dur, F^- este bază dură;

$Fe(SCN)_3$ este instabil, F^{3+} este acid dur, SCN^- este bază moale.

O dovadă în acest sens o constituie faptul că în prezenţa F^- reacţia Fe^{3+} cu SCN^- nu are loc deoarece se formează $[FeF_6]^{3-}$, foarte stabil.

7.1.2. REACŢII ACID—BAZĂ BRÖNSTED

În reacţiile cu transfer de proton există întotdeauna un cuplu format dintr-un acid şi din baza sa conjugată, sau dintr-o bază cu un acid conjugat ei.

$$HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+$$

— ionul clorură este baza conjugată a acidului clorhidric;

$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$$

— ionul amoniu este acidul conjugat al amoniacului.

Deoarece protonul nu poate exista liber în soluţie, el combinîndu-se imediat cu o altă specie prezentă în soluţie sau cu moleculele de solvent,

atunci transferul de proton se poate realiza doar între două cupluri acid bază-conjugată:

$$\underset{Acid_1+Bază_2}{HCl+HOH} \rightleftharpoons \underset{Acid_2+Bază_1}{H_3O^+ + Cl^+} \quad (7.1)$$

unul dintre aceste cupluri poate fi cel al solventului, dacă solventul autoionizează. În cazul apei autoionizarea conduce la următoarele noțiuni și relații:

$$\underset{Acid_1+Bază_2}{HOH+HOH} \rightleftharpoons \underset{Acid_2+Bază_1}{H_3O^+ + OH^-}$$

Apa, jucînd rol de acid și de bază în același timp, este un amfolit, are proprietăți amfotere.

Forța de cedare a protonului va defini tăria acidului. Cu cît tendința de a ceda protonul este mai mare cu atît acidul este mai puternic. Baza conjugată a unui acid foarte tare are o slabă afinitate pentru proton, deci va fi o bază foarte slabă

$$HCl+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

Acidul clorhidric dizolvat în apă nu există sub formă de molecule HCl, ci numai sub formă de ioni Cl^- și H_3O^+; rezultă că HCl este un acid foarte tare, iar baza lui conjugată, ionul clorură Cl^- va fi o bază foarte slabă.

Similar *în soluție apoasă nu există niciodată molecule NaOH ci doar $Na^+_{(aq)}$ și ioni $OH^-_{(aq)}$*.

$$NaOH+H_2O \rightleftharpoons Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

Rezultă că NaOH este total ionizat, iar OH^- este o bază foarte puternică, cu un acid conjugat H_2O foarte slab. Din punct de vedere al proprietăților acid-bază Brönsted, ionii Cl^-, Na^+ proveniți de la acizi și baze foarte tari sînt neutri și în echilibrele acid-bază pot fi omiși.

Caracterul tare al H_3O^+ și OH^- se manifestă prin aceea că se combină cu toate bazele respectiv cu toți acizii, pentru a-i trece în speciile lor conjugate astfel:

$$OH^- + NH_4^+ \rightarrow NH_3 + H_2O \qquad H_3O^+ + SO_4^{2-} \rightarrow HSO_4^- + H_2O$$

Pe această bază *se definesc acizii foarte tari ca specii ce nu pot exista în soluție apoasă sub formă de molecule,* deoarece reacționează instantaneu cu bazele conjugate, iar bazele foarte tari se combină total cu acizii conjugați din celălalt cuplu, așa cum s-a văzut mai sus. Dacă într-o soluție apoasă se introduce 1 mol HCl la 1 litru atunci există 1 mol H_3O^+ proveniți din $HCl+H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$. Deci concentrația în protoni este egală cu concentrația inițială a acidului: $[H_3O^+]=C_0$. Similar, pentru bazele foarte tari $[OH^-]=C_0$ (concentrația inițială în bază). Aceste concluzii ajută să se calculeze pH-ul soluțiilor de acizi tari și baze tari.

Pentru echilibrul autoionizării apei se poate aplica *legea acțiunii maselor:*

$$K=\frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}=1{,}8\cdot10^{-16}$$

Valoarea constantei de echilibru la 25° și a concentrației molare a apei $[H_2O]=55{,}56$ moli$\cdot l^{-1}$ permit să se calculeze concentrația în H_3O^+ și în OH^- în apă pură

$$K\cdot[H_2O]=1{,}8\cdot55{,}56\cdot10^{-16}=1{,}10^{-14}=[H_3O^+][OH^-] \qquad (7.2)$$

Produsul $[H_3O^+][OH^-]$ se notează cu K_w (w=*Wasser*) și caracterizează apa pură care, desigur, este neutră din punct de vedere al acidității:

$$[H_3O^+][OH^-]=1\cdot10^{-14} \quad [H_3O^+]=[OH^-]=10^{-7}\ mol\cdot l^{-1}$$

În locul concentrațiilor se folosesc cologaritmii acestor mărimi (notație introdusă de Sörensen):

$$-\lg[H_3O^+]=pH; \quad -\lg[OH^-]=pOH; \quad -\lg K_w=pK_w$$

Deci pentru apa pură:

$$-\lg[H_3O^+]=pH=7; \quad -\lg[OH^-]=pOH=7; \quad \lg K_w=-\lg10^{-14}=14$$

sau

$$pH+pOH=-\lg K_w=pK_w=14\ (\text{la } 25°) \qquad (7.3)$$

Valoarea $K_w=10^{-14}$ este valabilă pentru temperatura de 25°C. Pentru alte temperaturi K_w se modifică după valorile prezentate în tabelul 7.3.

Tabelul 7.3

Variația produsului ionic al apei cu temperatura

°C	$K_w\cdot10^{14}$	$-\lg K_w$	°C	$K_w\cdot10^{14}$	$-\lg K_w$
0	0,1139	14,943	35	2,089	13,680
5	0,1846	14,793	40	2,919	13,535
10	0,2920	14,535	45	4,018	13,396
15	0,4505	14,346	50	5,474	13,262
20	0,6809	14,167	55	7,297	13,137
25	1,008	13,996	60	9,614	13,017
30	1,469	13,833			

Pentru a defini soluțiile acide $pH<7$ și bazice $pH>7$, se efectuează raportul dintre cele 2 concentrații:

$[H_3O^+]>[OH^-]$ — soluția acidă;

$[H_3O^+]<[OH^-]$ — soluția este bazică;

$[H_3O^+]=[OH^-]$ — soluția este neutră.

Noțiunile de acid-bază în teoria *Brönsted-Lowry* au sens, indiferent de solventul folosit, cu sau fără participarea acestuia. Spre exemplu, acizii:

în *apă:*

$$\frac{\begin{matrix}HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+ \\ H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+\end{matrix}}{\begin{matrix}HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^- \\ A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1\end{matrix}} \qquad \frac{\begin{matrix}HNO_3 \rightleftharpoons NO_3^- + H^+ \\ H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+\end{matrix}}{\begin{matrix}HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^- \\ A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1\end{matrix}}$$

în *alcool metilic:*

$$\frac{\begin{matrix}HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+ \\ CH_3OH + H^+ \rightleftharpoons CH_3OH_2^+\end{matrix}}{\begin{matrix}HCl + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + Cl^- \\ A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1\end{matrix}} \qquad \frac{\begin{matrix}HNO_3 \rightleftharpoons NO_3^- + H^+ \\ CH_3OH + H^+ \rightleftharpoons CH_3OH_2^+\end{matrix}}{\begin{matrix}HNO_3 + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + NO_3^- \\ A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1\end{matrix}}$$

în ce privește *bazele:*

$$\frac{\begin{matrix}NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+ \\ H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+\end{matrix}}{\begin{matrix}NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \\ B_1 + A_2 \rightleftharpoons A_1 + B_2\end{matrix}} \qquad \frac{\begin{matrix}C_2H_5NH_2 + H^+ \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+ \\ H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+\end{matrix}}{\begin{matrix}C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+ + OH^- \\ B_1 + A_2 \rightleftharpoons A_1 + B_2\end{matrix}}$$

Pentru NH_3, la care apar ionii OH^- la dizolvarea în apă, teoria *Brönsted* redă corect echilibrul, deoarece pînă în prezent o combinație cu formula NH_4OH nu a fost încă izolată. Teoria redă foarte corect și transferul de proton care caracterizează bazicitatea aminelor în apă. Transferul H^+ este posibil în orice solvent, chiar dacă solventul nu participă la reacție. Un exemplu concludent în acest sens îl constituie reacția dintre acidul picric (trinitrofenolul) și metanol, respectiv acid tricloracetic în benzen ca solvent. Acidul picric neionizat este incolor, ionul picrat este galben. Dacă se dizolvă acid picric în benzen soluția este incoloră (soluție moleculară). Adăugarea de metanol face să apară culoarea galbenă, deci:

$$\underset{\text{Incolor}}{C_6H_2(NO_2)_3OH} + \underset{\text{Incolor}}{CH_3OH} \rightleftharpoons \underset{\text{Galben}}{C_6H_2(NO_2)_3O^-} + \underset{\text{Incolor}}{CH_3OH_2^+}$$

În continuare se poate adăuga acid tricloracetic — CCl_3COOH, un acid mai tare ca CH_3OH; culoarea galbenă va dispare

$$\underset{\text{Galben}}{C_6H_2(NO_2)_3O^-} + \underset{\text{Incolor}}{CCl_3COOH} \rightleftharpoons \underset{\text{Incolor}}{C_6H_2(NO_2)_3OH} + \underset{\text{Incolor}}{CCl_3COO^-}$$

7.1.2.1. **Tăria acizilor și bazelor** reprezintă problema cheie pentru practică. În acest scop se utilizează constantele de aciditate și de bazicitate care redau forța de cedare sau de acceptare a protonului. Cum reacțiile de schimb de protoni se petrec numai între două cupluri acid-bază, transferul H^+ de la un cuplu la celălalt redă care dintre acizii cuplurilor

va fi mai tare și respectiv care dintre bazele cuplurilor va fi mai puternică.

De foarte multe ori dizolvarea unei specii moleculare sau ionice în apă este o reacție acid-bază, astfel

$$HF + H_2O \rightleftharpoons F^- + H_3O^+$$
$$\text{Acid}_1 + \text{Bază}_2 \rightleftharpoons \text{Bază}_1 + \text{Acid}_2$$

Soluția de HF în apă are caracter acid deoarece la protonii proveniți din autoionizarea apei $[H_3O^+] = 1 \cdot 10^{-7}$ mol·l^{-1}, se adaugă cei proveniți din reacția HF cu H_2O.

Similar pentru dizolvarea bazelor anorganice sau organice

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$
$$\text{Bază}_1 + \text{Acid}_2 \rightleftharpoons \text{Acid}_1 + \text{Bază}_2$$

$$CH_3{-}NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3{-}NH_3^+ + OH^-$$
$$\text{Bază}_1 + \text{Acid}_2 \rightleftharpoons \text{Acid}_1 + \text{Bază}_2$$

Aplicînd legea acțiunii maselor tuturor echilibrelor acid-bază la care participă apa, se obțin constantele de echilibru

$$K'_a = \frac{[\text{Bază}][H_3O^+]}{[\text{Acid}][H_2O]} \quad \text{sau pentru baze} \quad K'_b = \frac{[\text{Acid}][OH^-]}{[\text{Bază}][H_2O]}$$

Cum $[H_2O]$ este foarte mare față de concentrația celorlalte specii, se consideră constantă, și se introduce în valoarea K. În acest fel se obține constanta de aciditate $K_a = K'_a \cdot [H_2O]$ sau de bazicitate $K_b = K'_b \cdot [H_2O]$.

$$K_a = \frac{[\text{Bază}][H_3O^+]}{[\text{Acid}]} = \frac{[F^-][H_3O^+]}{HF} \, [\text{mol} \cdot l^{-1}]$$

$$K_b = \frac{[\text{Acid}][OH^-]}{[\text{Bază}]} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \, [\text{mol} \cdot l^{-1}]$$

Dacă în expresia constantei de aciditate se înlocuiește $[H_3O^+]$, ținînd seama de produsul ionic al apei $[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$, se obține

$$K_a = \frac{[\text{Bază}]\,K_w}{[\text{Acid}][OH^-]}. \text{ Cum } \frac{[\text{Bază}]}{[\text{Acid}][OH^-]} \text{ este tocmai } \frac{1}{K_b}:$$

$$K_a \cdot K_b = K_w \text{ sau } K_a \cdot K_b = 10^{-14}$$

Extinzînd notația propusă pentru $pH = -\lg[H_3O^+]$ la constantele de aciditate și bazicitate, vor rezulta expresii analoge:

$$pK_a = -\lg K_a \text{ și } pK_b = -\lg K_b \text{ sau } pK_a + pK_b = pK_w$$

sau încă

$$pK_a + pK_b = 14 \tag{7.4}$$

Din cele expuse se constată că *pKa reprezintă un criteriu unic pentru aprecierea tăriei acizilor și bazelor.*

Cu cît pK_a va avea valoare mai mică, cu atît acidul va fi mai tare. Cu cît pK_a va avea valori mai mari, cu atît proprietățile bazice vor fi caracteristice.

Tabelul 7.4

Valori pK_a pentru cîteva cupluri acid-bază

Formula acidului	Formula bazei conjugate	K_a	$pK_a=-\lg K_a$
H_2O	OH^-	10^{-14}	14
HCO_3^-	CO_3^{2-}	$6{,}31\cdot10^{-11}$	10,2
NH_4^+	NH_3	$6{,}31\cdot10^{-10}$	9,2
HCN	CN^-	$7{,}95\cdot10^{-10}$	9,1
$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	$6{,}31\cdot10^{-8}$	7,2
H_2S	HS^-	$7{,}95\cdot10^{-8}$	7,1
NH_3OH^+	NH_2OH	$1\cdot10^{-6}$	6,0
CH_3COOH	CH_3COO^-	$1{,}59\cdot10^{-5}$	4,8
$HCOOH$	$HCOO^-$	$2\cdot10^{-4}$	3,7
HNO_2	NO_2^-	$3{,}98\cdot10^{-4}$	3,4
HF	F^-	$6{,}31\cdot10^{-4}$	3,2
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$6{,}31\cdot10^{-3}$	2,2
HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1{,}26\cdot10^{-2}$	1,2
$H_2(COO)_2$	$H(COO)_2^-$	$6{,}30\cdot10^{-2}$	1,2
H_3O^+	H_2O	1	0

În tabelul 7.4 se prezintă valori pK_a pentru cîteva cupluri acid-bază. Comparînd valorile pK_a pentru două cupluri se poate afirma că cuplul cu pK_a mai mic va fi mai acid, deci va ceda protonul cuplului cu pK_a mai mare, altfel spus va reacționa cu specia bazică din acest cuplu și o va trece în acidul său conjugat. Spre exemplu, protonul hidratat avînd un pK_a foarte mic va fi un acid foarte puternic

$$H_3O^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2O + HSO_4^-$$
$$H_3O^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons H_2O + HCO_3^-$$
$$H_3O^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons H_2O + CH_3COOH$$
$$H_3O^+ + F^- \rightleftharpoons H_2O + HF$$

Similar OH^- va reacționa cu bazele mai slabe, deci cu cele cu pK_a mai mare:

$$OH^- + NH_4^+ \rightleftharpoons H_2O + NH_3$$
$$OH^- + CH_3NH_3^+ \rightleftharpoons H_2O + CH_3{-}NH_2$$

Acizii poliprotici posedă în molecula lor mai mult decît un proton ionizabil în soluție apoasă (denumirea mai veche este de *acid polibazic).* Pentru H_3PO_4 se constată echilibrele:

$$1)\ H_3PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+ \quad pK_{a1}=2,1$$

$$2)\ H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^{2-} + H_3O^+ \quad pK_{a2}=7,2$$

$$3)\ HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+ \quad pK_{a3}=11,99$$

Tăria celor 3 acizi, deci a H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} scade în această ordine deoarece $pK_{a1}<pK_{a2}<pK_{a3}$. Această regulă se constată la toți acizii poliprotici, chiar la cei complecși. Un alt exemplu îl constituie acidul etilendiaminotetraacetic EDTA H_4Y care poate ioniza în:

$H_4Y : pK_a=2$ $\quad$ $HY^{3-} : pK_{a3}=6,2$

$H_3Y^- : pK_{a1}=2$ $\quad$ $Y^{4-} : pK_{a4}=10,3$

$H_2Y^{2-} : pK_{a2}=2,7$

Cum la acizii minerali se observă o diferență de circa 5 unități între două valori succesive ale pK_a, iar această diferență se constată și între treptele 2 și 3 de ionizare ale EDTA, se sugerează că pînă la treapta a 2-a EDTA se comportă ca un acid de tărie medie iar de la treapta a 3-a ca un acid slab.

Din echilibrele de ionizare ale acizilor poliprotici se constată că unele specii se comportă doar ca acid: H_3PO_4 sau H_4X, altele doar ca baze PO^{3-}, în timp ce $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, H_2Y^{2-} etc. au proprietăți și acide și bazice, sînt amfotere (amfoliți).

7.1.2.2. **Relația lui Henderson.** Reluînd echilibrul:

$$\text{Acid}+H_2O \rightleftharpoons \text{Bază}+H_3O^+ \quad K_a=\frac{[\text{Bază}^-][H_3O^+]}{[\text{Acid}]}$$

sau

$$[H_3O^+]=\frac{K_a[\text{Acid}]}{[\text{Bază}]}$$

prin logaritmare se obține

$$-\lg[H_3O^+]=-\lg K_a+\lg\frac{[\text{Bază}]}{[\text{Acid}]}$$

$$pH=pK_a+\lg\frac{[\text{Bază}]}{[\text{Acid}]} \tag{7.5}$$

Relația (7.5) poartă numele de *relația lui Henderson.* Ea redă legătura dintre pH și pK_a și afirmă că într-o soluție pH-ul va depinde de pK_a a acidului și de raportul la echilibru al concentrațiilor de acid și de baza sa conjugată.

Dacă în soluție există două cupluri acid-bază care reacționează între ele, atunci

$$\text{Acid}_1+\text{Bază}_2 \rightleftharpoons \text{Acid}_2+\text{Bază}_1$$

$$pH=pK_{a1}=\lg\frac{[\text{Bază}_1]}{[\text{Acid}_1]}=pK_{a2}+\lg\frac{[\text{Bază}_2]}{[\text{Acid}_2]}$$

sau

$$pH = \frac{pK_{a1}+pK_{a2}}{2} + \frac{1}{2} \lg \frac{[\text{Bază}_1][\text{Bază}_2]}{[\text{Acid}_1][\text{Acid}_2]}$$

cum $[\text{Bază}_1]=[\text{Acid}_2]$, se poate scrie:

$$pH = \frac{1}{2}\, pK_{a1}+pK_{a2} + \frac{1}{2} \lg \frac{[\text{Bază}_2]}{[\text{Acid}_1]} \qquad (7.6)$$

Această relație generală este susceptibilă diverselor aplicații de calcul. Pe baza ei se stabilesc formulele cu care se calculează pH-ul soluțiilor apoase de acizi și baze tari sau slabe (tabelul 7.5).

7.1.2.3. **Hidroliza. pH-ul soluțiilor de săruri.** Reacția dintre un acid și o bază conduce la compuși chimici denumiți *săruri*. Dintr-o soluție apoasă de sare prin evaporarea apei se pot cristaliza acești compuși. În stare dizolvată sărurile sînt disociate și solvatate.

$$KCl + H_2O \longrightarrow K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

Se deosebesc săruri simple și complexe. *Sărurile simple,* tip NaCl, sînt electroliți tari, total disociate în apă. Altele disociază parțial în apă — sînt electroliți mijlocii — și li se acordă preferențial denumirea de *săruri compuse,* exemplu $CdCl_2$ care ionizează în ioni de Cd^{2+}, $CdCl^+$ și Cl^-.

Ionii sărurilor simple odată formați, fie că rămîn în soluție într-o formă mai mult sau mai puțin solvatată, fie că reacționează cu solventul.

Reacțiile ionilor unor săruri cu apa sînt cunoscute sub denumirea de *hidroliză,* iar în general pentru un solvent oarecare se utilizează termenul de *solvoliză.*

După proveniența sării se deosebesc patru cazuri:

a) *Sare provenită de la acid tare și bază tare* nu hidrolizează. De exemplu NaCl prin dizolvare ionizează total, iar ionii sînt hidratați. Din punct de vedere al caracterului acid-bază ionii $Na^+_{(aq)}$ ca și cei de clorură $Cl^-_{(aq)}$ sînt neutri. Ei *nu mai suferă reacția cu apa,* rămîn deci ca ioni Na^+ și Cl^- hidratați

$$NaCl \text{ în } H_2O \xrightarrow{\text{dizolvare}} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

b) *Sarea provenită de la un acid tare și o bază slabă* hidrolizează. De exemplu NH_4Cl este total disociată, iar inițial ionii sînt hidratați. Caracterul ionilor formați este: neutru pentru Cl^-, dar acid pentru NH_4^+, deoarece este legat de o bază slabă printr-un proces al cărui K_b este mică

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

K_b se referă la NH_3 și are expresia $K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \approx 10^{-5}$, deci cantitatea de NH_4^+ și NH_3 din soluție va fi reglată de acest echilibru. Nu vor putea exista mai mulți ioni NH_4^+ în soluție; aceștia reacționează cu apa pentru a forma NH_3 dizolvat fizic. Din acest proces vor rezulta ioni H_3O^+.

Expresiile algebrice pentru reprezentarea grafică a concentrațiilor diferitelor specii la soluțiile unui acid H_2A în funcție de *p*H

	Speciile existente		
Valoarea $[H^+]$	$[H_2A]=\frac{C[H^+]^2}{[H^+]^2+K_1[H^+]+K_1K_2}$	$[HA^-]=\frac{CK_1[H^+]}{[H^+]^2+K_1[H^+]+K_1K_2}$	$[A^{2-}]=\frac{CK_1K_2}{[H^+]^2+K_1[H^+]+K_1K_2}$
$>K_1$	$\log [H_2A]=\log C$ dreaptă de pantă 0	$\log [HA^-]=\log C+\log K_1+pH$ dreaptă de pantă 1	$\log [A^{2-}]=\log C+$ $+\log K_1+\log K_2+2\ pH$ dreaptă de pantă 2
$=K_1$	$\log [H_2A]=\log C—0{,}3$ I punct al sistemului	$\log [HA^-]=\log C—0{,}3$ I punct al sistemului	$\log [A^{2-}]=\log C+$ $+\log K_2+\log K_1\ —0{,}3$
$>K_2$ $<K_1$	$\log [H_2A]=\log C—\log K_1—pH$ dreaptă de pantă —1	$\log [HA^-]=\log C$ dreaptă de pantă 0	$[\log A^{2-}]=\log C+\log K_2+pH$ dreaptă de pantă 1
$=K_2$	$\log [H_2A]=\log C+\log K_2—0{,}3$	$\log [HA^-]=\log C—0{,}3$ II — punct al sistemului	$\log [A^{2-}]=\log C—0{,}3$ II — punct al sistemului
$<K_2$	$\log [H_2A]=\log C—$ $—\log K_1—\log K_2—2\ pH$ dreaptă de pantă —2	$\log [HA^-]=\log C—\log K_2—pH$ dreaptă de pantă —1	$\log [A^{2-}]=\log C$ dreaptă de pantă 0

În consecință soluția NH_4Cl *în apă pură nu va fi neutră ci acidă.* Concentrația acidului NH_4^+ în soluție este egală cu cea inițială în NH_4Cl deci C_0. *p*H-ul unei soluții de NH_4Cl se va calcula cu relația:

$$pH = \frac{pK_a}{2} - \frac{1}{2} \lg C_0$$

unde K_a este constanta de aciditate a cuplului NH_4^+/NH_3

Într-o soluție apoasă de NH_4Cl se vor găsi predominant ioni $Cl^-_{(aq)}$ și $NH_{3(aq)}$, apoi $NH_4^+{}_{(aq)}$ și $H_2O_{(aq)}$ și desigur exces de molecule H_2O.

c) *Sărurile provenite de la un acid slab și bază tare* hidrolizează. De exemplu CH_3COONa este total disociată, iar ionii sînt hidratați. Caracterul ionilor formați CH_3COO^- și Na^+ este neutru pentru Na^+ (provine de la o bază tare) și bazic pentru CH_3COO^-, deoarece acesta participă la un acid echilibru cu un acid slab foarte puțin ionizat:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

echilibru deplasat spre dreapta din cauza acidului slab. Deci apar în soluție ioni OH^- și astfel soluția devine alcalină. *p*H-ul unei astfel de soluții va fi decis de K_a a cuplului CH_3COO^-/CH_3COOH și de concentrația inițială în acetat de sodiu:

$$pH = 7 + \frac{pK_a}{2} + \frac{1}{2} \lg C_0 \qquad (7.7)$$

unde K_a va fi constanta de aciditate a cuplului CH_3COOH/CH_3COO^-.

Într-o soluție apoasă de acetat de sodiu vor exista predominant ioni $Na^+_{(aq)}$ și molecule $CH_3COOH_{(aq)}$ dizolvate fizic, apoi $CH_3COO^-_{(aq)}$ și $OH^-_{(aq)}$.

d) *Sarea provenită de la acid slab și bază slabă* hidrolizează. De exemplu CH_3COONH_4 este total disociată în apă, iar ionii formați sînt inițial hidratați. Caracterul ionilor CH_3COO^- și NH_4^+ este bazic respectiv acid, deci ei vor reacționa mai departe chiar cu învelișul lor de hidratare, formînd specii moleculare neionizate, adică acidul slab și respectiv baza slabă:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

*p*H-ul soluției de acetat de amoniu va fi deci reglat de constantele de aciditate ale celor două cupluri: CH_3COOH/CH_3COO^- și NH_3/NH_4^+

$$pH = \frac{pK_{a1} - pK_{a2}}{2}$$

Cuplul cu constanta mai mare va decide caracterul soluției. De exemplu în cazul:

NH_4CN cu $K_aNH_3 \sim 10^{-5}$ și $K_{aHCN} \sim 10^{-10}$, *p*H-ul soluției este bazic

CH_3COONH_4 cu $K_aNH_3 \sim 10^{-5}$ și $K_{aCH_3COOH} \sim 10^{-5}$, *p*H-ul soluției este neutru

$NH_4H_2PO_4$ cu $K_{aNH_3} \sim 10^{-5}$ și $K_{aH_3PO_4} \sim 10^{-2}$, pH-ul soluției este acid

*p*H-*ul soluțiilor de amfolit.* Dizolvarea unei sări acide a unui acid poliprotic face să apară în soluție un amfolit:

$$NaHCO_3 \rightleftharpoons Na^+ + HCO_3^-$$

În soluție vor apare 2 ioni: Na^+ neutru d.p.d.v. al caracterului acid-bază și HCO_3^- care va disproporționa apoi

$$\begin{array}{lll} \text{I} & HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+ & pK_{a1} \\ \text{II} & HCO_3^- + H_3O^+ \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O & pK_{a2} \\ \hline & 2HCO_3^- \rightleftharpoons CO_2 + H_2O + CO_3^{2-} & \end{array}$$

Echilibrul de disproporționare arată că un anion HCO_3^- (acid$_1$) reacționează cu un alt anion HCO_3^- (bază$_2$). Este deci o reacție analogă amestecului echimolar și

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$$

în care K_{a1} și K_{a2} sînt constantele echilibrelor 1 și 2.

7.1.2.4. **Soluții tampon acid-bază.** O soluție formată din cantități echimolare dintr-un acid slab și baza sa conjugată, sau dintr-o bază slabă și acidul său conjugat poartă denumirea de *soluție tampon.* Proprietatea cu totul remarcabilă a acestor soluții este aceea de a-și menține *p*H-ul la adăugarea de acid tare sau de bază tare. *p*H-ul unei astfel de soluții se poate calcula cu relația *Henderson:*

$$pH = pK_a + \lg\frac{[\text{Bază}]}{[\text{Acid}]}$$

O soluție de NH_4Cl și NH_3 *fiecare* luat în cantități de 1 mol·l^{-1} va furniza datele următoare:

$$[NH_3] = [NH_4^+] = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

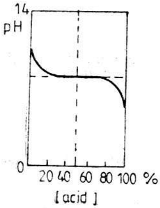


Fig. 7.5. Diagrama $pH = f(C_{acid})$.

Calculînd *p*H-ul soluției se obține

$$pH = pK_a + \lg\frac{[\text{Bază}]}{[\text{Acid}]} \text{ cu [Bază]=[Acid]}$$

$$pH = pK_a = 9{,}2$$

Puterea de tamponare a soluțiilor tampon este maximă dacă inițial se introduc în soluție acid/bază conjugată în cantități egale. Dar *p*H-ul soluției este o funcție de concentrație. Reprezentînd $pH = f(C_{acid})$ se obține o curbă de forma celei din fig. 7.5, deci modificarea minimă de *p*H la [Bază]=[Acid].

7.1.2.5. *Domeniile de existență ale speciilor în funcție de pH.* Un aspect de o deosebită importanță

pentru un chimist îl reprezintă cunoașterea — chiar în primă aproximație — a speciilor ce există într-o soluție de acid sau de bază atunci cînd variază pH-ul. Se dau cîteva exemple:

Acid azotos $HNO_2+H_2O \rightleftharpoons NO_2^- + H_3O^+$

$$K_a = \frac{[NO_2^-][H_3O^+]}{[HNO_2^-]} = 10^{-3,4} \qquad pK_a = 3,44$$

Din relația *Henderson* se observă că la $p\mathrm{H}=pK_a$ se obține $[HNO_2]=$ $=[NO_2^-]$.

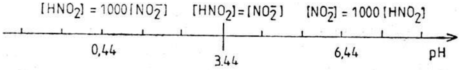


Fig. 7.6. Existența speciilor în soluția de acid azotic în funcție de pH.

În medii mai acide, ionizarea HNO_2 va fi retrogradată, deci concentrația NO_2^- se va micșora comparativ cu cea a HNO_2 nedisociat. La $p\mathrm{H} \sim pK_a$ va predomina specia moleculară HNO_2.

De exemplu: la $p\mathrm{H}=pK_a-1$ $\quad [HNO_2]=10[NO_2^-]$

la $p\mathrm{H}=pK_a-3$ $\quad [NO_2]=1\,000[HNO_2]$

Concluziile de mai sus pot fi reprezentate grafic ca în figura 7.6.

Același raționament aplicat soluției saturate de H_2S conduce la concluziile prezentate în figura 7.7, iar pentru soluția saturată de CO_2 în apă la concluziile din figura 7.8.

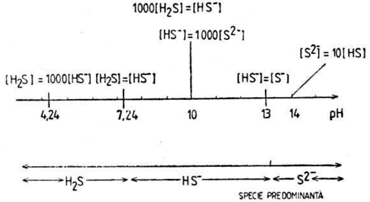


Fig. 7.7. Existența speciilor în soluția de $H_2S_{(aq)}$ în funcție de pH.

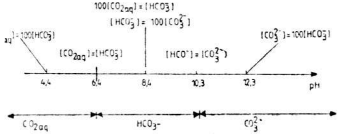


Fig. 7.8. Existența speciilor în soluția de $CO_{2(aq)}$ în funcția de pH.

Diagramele prezentate mai sus permit să se efectueze calcule aproximative, semicantitative, asupra existenței sau predominării uneia sau alteia dintre speciile chimice în echilibru. Ele sînt de un mare folos în vizualizarea realității experimentale.

7.1.3. REPREZENTĂRI GRAFICE ALE ECHILIBRELOR ÎN SOLUȚII

Practica chimică impune cunoașterea cantitativă a echilibrelor acid-bază. Se utilizează în acest scop, predominant, calcule algebrice riguroase, care furnizează rezultate exacte. Pentru chimistul anorganician preocupat în principal de sinteza anorganică, sau pentru studiul incipient al chimiei analitice, calculele nu mai sînt atît de indispensabile, ele putînd fi înlocuite printr-o primă etapă cu interpretările grafice ale echilibrelor în soluții. Metodologia grafică este un auxiliar deosebit de valoros, deoarece facilitează, o vizualizare generală a echilibrului și dă o imagine a realității din soluții, permițînd în același timp calcule aproximative cu ajutorul cărora se pot rezolva probleme complexe ridicate de practica industrială sau de laborator.

În funcție de coordonatele alese, reprezentările grafice pot conduce la drepte sau la curbe [5, 6, 7]. Reprezentarea grafică prin drepte este caracteristică pentru diagramele logaritmice de concentrație în funcție de o variabilă principală din soluție. *Ele permit o rapidă transpunere automatizată cu ajutorul computerilor*. Predominarea liniilor curbe în reprezentări grafice conduce la diagrame mai ilustrative ce conțin date mai complete cu care pot fi rezolvate probleme mai complicate cu mai multă precizie. Dar imposibilitatea trasării lor automatizate le micșorează mult aplicațiile practice, căci nu trebuie uitat că pentru fiecare sistem concret trebuie trasată o diagramă. Se vor expune mai întîi *diagramele logaritmice* pentru principalele echilibre acid-bază, urmărindu-se apoi același mod de reprezentare și a echilibrelor de oxido-reducere sau a celor de complexare.

7.1.3.1. **Diagrame logaritmice ale variabilei principale în echilibrele acid-bază.** În echilibrul acid-bază *Brönsted*, specia principală o constituie protonul H^+, iar variabila principală a soluției o reprezintă pH-ul ușor de determinat practic [8], deci

$$\log C = f(p\text{H})$$

Acizi monoprotici. Acizii monoprotici, categoria cea mai numeroasă de acizi minerali, pot fi tari sau slabi.

Acizi tari. Se consideră o soluție apoasă de acid clorhidric 10^{-2} m în care există echilibrele

$$HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+;\ H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

În soluția de HCl există speciile H^+, Cl^-, H_2O și OH^- desigur hidratate. Specia moleculară HCl nu există în soluție. Ionii de clorură Cl^- au concentrație constantă egală cu 10^{-2} m și care nu depinde de pH. În

schimb concentrațiile OH^- și ale H^+ în relație dată de K_w vor depinde de pH-ul soluției. Reprezentarea grafică se realizează astfel:

— în ordonată se fixează concentrațiile speciilor prezente H^+, Cl^- și OH^- de la $\log C=0$ la $\log C=-7$, iar în abscisă valorile pH de la 0 la 14;

— se trasează dreapta $\log [H^+]=-p\text{H}$ de pantă —1 care trece prin origine (fig. 7.9);

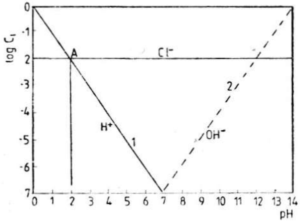


Fig. 7.9. Diagrama logaritmică pentru o soluție apoasă de acid clorhidric 10^{-2} m.

— se trasează dreapta $\log [OH^-]=p\text{H}-14$ (dreapta 2 din fig. 7.9) de pantă +1 cu ordonata la origine — 14.

Dreptele $[H^+]$ și $[OH^-]$ reprezintă proprietățile acid-bază ale solventului (apa);

— se trasează dreapta $\log [Cl^-]=-2$ care este o paralelă la abscisă, deoarece la acizi tari ionizarea nu depinde de pH.

Valoarea pH-ului soluției se va afla la intersecția dintre dreapta $[H^+]$ cu aceea a $[Cl^-]$ și din figura 7.9 rezultă $p\text{H}=2$. Condiția de electroneutralitate a soluției implică:

$$[H^+]=[OH^-]+[Cl^-]$$

Cum soluția este acidă, concentrația OH^- poate fi neglijată, la $p\text{H}=2$ concentrația $[OH^-]=10^{-12}$ moli$\cdot l^{-1}$, deci:

$$[H^+]=[Cl^-]$$

Acizi slabi. Se consideră soluție apoasă de acid slab HA cu o constantă de aciditate $K_a=10^{-4}$, de concentrație 10^{-2} m. Echilibrele implicate și constantele lor sînt:

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \quad K=\frac{[A^-][H^+]}{[HA]}=10^{-4} \tag{7.8}$$

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \quad K_w=[H^+][OH^-]=10^{-14} \tag{7.9}$$

Speciile prezente în soluție sînt H^+, OH^-, A^-, AH și H_2O. Constanta acidului arată că relația dintre concentrațiile speciilor A^- și HA depinde doar de $[H^+]$, care la rîndul ei este în relație cu concentrația OH^- prin intermediul K_w (K_w este constantă la o anumită temperatură).

Este necesar să se exprime concentraţiile speciilor ce interesează în funcţie de concentraţia speciei principale care este H^+.

Bilanţul de masă este

$$C=[HA]+[A^-]=10^{-2}\text{ m} \tag{7.10}$$

Substituind în (7.16) valoarea $[A^-]$ dedusă din (7.14) rezultă:

$$C=[A^-]\left(1+\frac{[H^+]}{K}\right) \tag{7.11}$$

şi realizînd acelaşi calcul cu AH se obţine

$$C=[A^-]\left(1+\frac{[H^+]}{K}\right) \tag{7.12}$$

Dacă se desemnează cu X fracţia molară din AH şi cu X_0 fracţia molară din A^-, ţinînd seama de expresiile 7.11 şi 7.12 rezultă:

$$X_1=\frac{[HA]}{C}=\frac{1}{1+\dfrac{K}{[H^+]}}=\frac{[H^+]}{K+[H^+]} \tag{7.13}$$

De unde se deduce:

$$[HA]=\frac{C\cdot[H^+]}{K+[H^+]} \tag{7.14}$$

În acelaşi mod:

$$X_0=\frac{[A^-]}{C}=\frac{1}{1+\dfrac{[H^+]}{K}}=\frac{K}{K+[H^+]} \tag{7.15}$$

$$[A^-]=\frac{C\cdot K}{K+[H^+]} \tag{7.16}$$

Dreptele ce trebuie reprezentate grafic sînt: $\log[H^+]=-pH$; $\log[OH^-]=pH-14$ şi acestea se reprezintă ca şi în cazul anterior din figura 7.9. Pentru a reprezenta dreptele $\log[HA]=f_1(pH)$ şi $[A^-]=f_2(pH)$ trebuie logaritmate expresiile (7.14) şi (7.16) şi deosebim trei situaţii:

a) cînd $pH=pK$; $[H^+]=K$ se deduce din (7.14) şi (7.16) că $[HA]=[A^-]=\frac{C}{2}$ şi $\log[HA]=\log[A^-]=\log C-0{,}3$. Acest punct este situat cu 0,3 unităţi faţă de linia orizontală $\log[HA]=\log C=-2$ şi pe linie verticală $pH=pK$. El este denumit *punctul sistemului* şi este notat cu P în diagrama din figura 7.10.

b) cînd $pH<pK$; $[H^+]>K$. Din expresiile (7.14) şi (7.16) se deduce: $[HA]=C$, $\log[HA]=\log C$ şi se obţine o dreaptă cu panta egală cu zero. $[A^-]=\frac{C\cdot K}{[H^+]}$; $\log[A^-]=\log C+\log K+pH$ dreapta de pantă $+1$.

c) Cînd $pH>pK$; $[H^+]<K$, iar din 7.20 şi 7.22 se deduce: $[HA]=\frac{C\cdot[H^+]}{K}$; $\log[HA]=\log C-\log K-pH$, dreapta de pantă -1 $[A^-]=C$; $\log[A^-]=\log C$, dreapta de pantă zero.

Figura 7.10 redă aceste rezultate și rezultă imediat că o specie mai protonată va predomina la pH inferior valorii pK, în timp ce specia A^- va predomina la pH superioare față de pK. Punctul P reprezintă o concentrație inferioară maximului și se situează cu 0,3 unități sub acesta, deoarece scara este logaritmică. Trasarea diagramei se realizează astfel:

— se trasează dreapta $\log [H^+] = -pH$ de pantă -1 care trece prin origine și dreapta $\log [OH^-] = pH - 14$ de pantă $+1$ și de ordonată la origine -14;

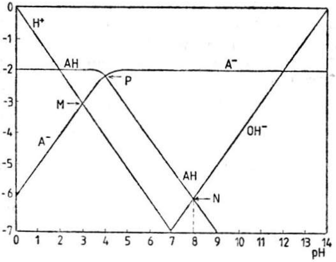


Fig. 7.10. Diagrama logaritmică pentru o soluție apoasă 10^{-2} m de acid HA, $K_a = 10^{-4}$.

— se marchează punctul sistemului, P, 0,3 unități mai jos decît intersecția dreptelor $\log C = -2$ (orizontală) cu $pH = pK$ (verticală);

— linia $\log [HA]$ de pantă zero se trasează la stînga P și cu pantă $+1$ la dreapta punctului P;

— dreapta $\log [A^-]$ se trasează de asemenea din punctul P, cu panta $+1$ spre stînga și cu panta zero la dreapta punctului de sistem.

Diagrama logaritmică se construiește repede și furnizează informații imediate și multiple despre speciile în echilibru cum ar fi de exemplu:

a) Calculul pH-ului soluției 10^{-2} m de acid AH: din bilanțul electroneutralității echilibrului:

$$[A^-] + [OH^-] = [H^+]$$

și neglijînd concentrația oxidrililor, se apreciază că $[A^-] = [H^+]$ și deci pH-ul soluției va fi abscisa punctului de intersecție $\log A^-$ și $\log [H^+]$ deci punctul M din figura 7.10 care indică $pH = 3$.

b) Calculul pH-ului unei soluții 10^{-2} m de sare NaA. În acest caz echilibrele *1* și *2* se unesc cu ecuația de dizolvare a NaA.

$$NaA \rightleftharpoons Na^+ + A^-$$

Aplicînd condiția transferului de proton, din speciile inițiale A^- și H_2O se obțin la echilibru speciile HA și H^+; Na^+ nu are influență asupra echilibrelor acid-bază:

$$[HA] + [H^+] = [OH^-]$$

După cum se constată din diagramă, acidul slab nedisociat [HA] predomină față de [H^+] exceptînd domeniul pH-urilor acide, dar acestea nu se discută în acest caz deoarece hidroliza A^- provoacă reacția bazică. Din această cauză $[HA]=[OH^-]$; $\log [HA]=\log [OH^-]$. Abscisa punctului de intersecție a acestor linii indică direct pH-ul soluției de NaA 10^{-2} m, punctul N în diagramă cu $pH=8$. Exactitatea citirii crește dacă diagrama este executată pe hîrtie milimetrică.

c) Pentru un pH oarecare al soluției, de exemplu la un $pH=6$, soluția conține o concentrație $C=[HA]+[A^-]=10^{-2}$ m de unde se constată o concentrație (aproximativă) de $[A^-]=10$ m și $[HA]=10^{-3,6}$ m.

Acizi poliprotici. Se ia exemplul unui acid diprotic H_2A și o soluție a acestuia de concentrație 10^{-2} m. Presupunînd cele două constante de aciditate $K_{a1}=10^{-4}$ și $K_{a2}=10^{-10}$ echilibrele din soluție vor fi

$$H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+ \qquad K_{a1}=\frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]}=10^{-4} \tag{7.17}$$

$$HA^- \rightleftharpoons A^{2-} + H^+ \qquad K_{a2}=\frac{[A^{2-}][H^+]}{[HA^-]}=10^{-10} \tag{7.18}$$

la care se adaugă constanta K_w de ionizare a apei. Bilanțul de masă este:

$$C=[H_2A]+[HA^-]+[A^{2-}]=10^{-2}\ \text{m} \tag{7.19}$$

Plecînd de la expresiile (7.17) și (7.18) se pot exprima concentrațiile de H_2A, HA^- și A^{2-} astfel:

$$[HA^-]=\frac{[H_2A]\ K_{a1}}{[H^+]}; \quad [A^{2-}]=\frac{[HA^-]\cdot K_{a2}}{[H^+]}=\frac{[H_2A]\cdot K_{a1}\cdot K_{a2}}{[H^+]^2}$$

și înlocuind în 7.19 rezultă:

$$C=[H_2A]\left(1+\frac{K_{a1}}{[H^+]}+\frac{K_{a1}\cdot K_{a2}}{[H^+]^2}\right) \tag{7.20}$$

Similar se poate obține:

$$C=[HA^-]\left(1+\frac{[H^+]}{K_{a1}}+\frac{K_{a2}}{[H^+]}\right) \tag{7.21}$$

$$C=[A^{2-}]\left(1+\frac{[H^+]}{K_a^2}+\frac{[H^+]^2}{K_{a1}\cdot K_{a2}}\right) \tag{7.22}$$

Fracțiile molare de H_2A, HA^- și A^{2-} notate cu X_2, X_1 și respectiv X_0 pot fi exprimate în funcție de expresiile (7.20), (7.21) și (7.22) astfel:

$$X_2=\frac{[H_2A]}{C}=\frac{[H^+]^2}{[H^+]^2+K_1[H^+]+K_{a1}K_{a2}} \tag{7.23}$$

$$X_1=\frac{[HA^-]}{C}=\frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2+K_1[H^+]+K_{a1}\cdot K_{a2}} \tag{7.24}$$

$$X_0=\frac{[A^{2-}]}{C}=\frac{K_{a1}\cdot K_{a2}}{[H^+]^2+K_{a1}[H^+]+K_{a1}\cdot K_{a2}} \tag{7.25}$$

Reprezentarea grafică a fiecărei specii în funcție de pH se realizează cu ușurință astfel:

— se trasează liniile $\log [H^+]$ și $\log [OH^-]$;

— se trasează dreapta orizontală $\log C = -2$ de pantă zero;

— se ridică verticalele $pH = pK_{a1} = 4$ și $pH = pK_{a2} = 10$.

Diagrama se împarte astfel în trei zone: prima zonă în care $pH < pK_{a1}$, a doua în care pH este cuprins între pK_{a1} și pK_{a2} deci $pK_{a2} > pH > pK_{a1}$

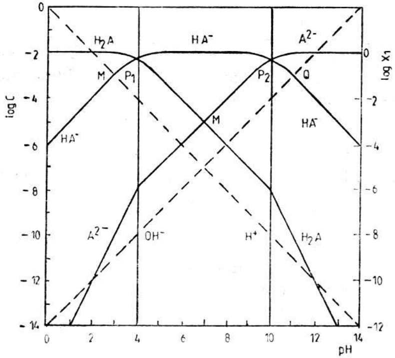


Fig. 7.11. Diagrama logaritmică pentru o soluție apoasă de acid H_2A
10^{-2} m; $K_{a1} = 10^{-4}$ și $K_{a2} = 10^{-10}$.

și a treia cu $pH > pK_{a2}$ separate prin verticale $pH = pK_{a1}$ și $pH = pK_{a2}$ cu care se întretaie în punctele sistemului P_1 și P_2 (fig. 7.11), situate cu 0,3 unități mai jos decît orizontala ce dă concentrația maximă. În diferite zone de pH vor exista specii predominante, valorile lor fiind redate în tabelul 7.5.

Plecînd de la expresiile calculate în tabelul 7.5 pentru fiecare specie (deduse la rîndul lor din relațiile 7.23, 7.24 și 7.25), reprezentările fiecărei specii se reduc la trasarea unor drepte (urmărind diagrama de la stînga spre dreapta):

— pentru H_2A pantele dreptelor sînt: 0, —1 și —2;

— pentru HA^- pantele sînt +1, 0 și —1;

— pentru A^{2-} pantele sînt +2, +1 și 0.

Liniile $[H_2A]$ și $[HA^-]$ și respectiv cele pentru $[HA^-]$ și $[A^{2-}]$ se intersectează în punctele situate cu 0,3 unități mai jos față de orizontala $\log C$ și verticalele $pH = pK_{a1}$ și $pH = pK_{a2}$.

Diagrama are următoarele aplicații:

1. Se pot „citi" imediat concentrațiile fiecărei specii la un pH dat.
2. Se poate deduce pH-ul soluției 10^{-2} m de H_2A, ținînd seama că

$$H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+$$

(deoarece frecvent pK_{a1} este mult mai mare ca pK_{a2}) balanța electroneutralizării implică:

$$[H^+] = [HA^-] + [OH^-]$$

Cum $[OH^-]$ este mult mai mică comparativ cu $[HA^-]$ ea se poate neglija și deci $[H^+] = [HA^-]$ și respectiv $\log [HA^-] = \log [H^+]$. Punctul M satisface această condiție și abscisa va furniza pH-ul căutat, egal cu 3.

3. pH-ul unei soluții de amfolit 10^{-2} m se obține direct din diagramă, aplicînd condiția transferului de proton.

$$NaHA \rightleftharpoons HA^- + Na^+.$$

Specii inițiale: HA^- și H_2O.

Specii finale: H_2A și H^+ (protonate) și A^{2-} și OH^- neprotonate

$$[H_2A] + [H^+] = [A^{2-}] + [OH^-].$$

Din diagramă rezultă că

$$[H_2A] = [A^{2-}]$$

și pH-ul amfolitului NaHA de concentrație 10^{-2} m va fi dat de abscisa punctului de intersecție a dreptelor $\log [H_2A] = \log [A^{2-}]$; punctul N din figura 7.11, deci $p\text{H} \approx 7$, corespunde cu calculul analitic după relația

$$p\text{H} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{4+10}{2} = 7.$$

După cum se știe pH-ul unei soluții de amfolit nu depinde de concentrația sării. În diagramă se constată ușor că modificarea concentrației amfolitului conduce la modificarea ordonatei, în timp ce abscisa — respectiv pH-ul soluției — rămîne aceeași.

4. Din diagrama de la figura 7.11 se poate obține, de asemenea, pH-ul unei soluții de sare neutră Na_2A, după echilibrul:

$$Na_2A \rightleftharpoons A^{2-} + 2Na^+.$$

Specii inițiale: A^{2-} și H_2O.

Specii finale: HA^-, H_2A și H^+ (protonate) ca și OH^- (neprotonată). Deci:

$$[HA] + 2[H_2A] + [H^+] = [OH^-].$$

Concentrația H_2A se multiplică cu 2 deoarece este nevoie de doi protoni pentru formarea sa, plecîndu-se de la specia de origine A^{2-}.

După cum se constată din figura 7.11, speciile H_2A și H^+ sînt separate de HA^- în partea centrală a diagramei și deci $[HA^-] = [OH^-]$, cu pH-ul corespunzător liniilor $\log [HA^-] = \log [OH^-] = 11$.

În figura 7.12 este redată diagrama hidrogenului sulfurat în soluție apoasă de 10^{-2} m. Cele deduse pentru cazul general se aplică și la speciile prezente în soluția apoasă de hidrogen sulfurat.

Echilibre în cazul a două sisteme acid-bază. Din această categorie prezintă interes deosebit trei cazuri și anume [9, 10]:

1) *Soluția apoasă a unei sări obținute din acid slab și bază slabă.* Pentru cazul 1 se ia exemplul acetatului de amoniu NH_4CH_3COO în soluție 10^{-2} m. În apă accetatul de amoniu este total disociat:

$$NH_4Ac+H_2O \rightleftharpoons Ac^- + NH_4^+$$

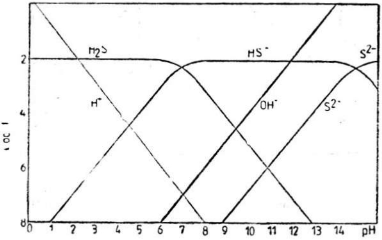


Fig. 7.12. Diagrama logaritmică a H_2S. $pK_{a1}=7{,}05$; $pK_{a2}=14{,}92$.

În soluție intervin următoarele sisteme:

$$HAc \rightleftharpoons Ac^- + H^+ \qquad K=\frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}=1{,}75\cdot10^{-5} \qquad pK=4{,}75$$

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3+H^+ \qquad K'=\frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}=5{,}62\cdot10^{-10} \qquad pK'=9{,}25.$$

Trasarea diagramei. Se marchează liniile corespunzătoare H^+ și OH^- (fig. 7.13); — se stabilește punctul sistemului HAc — Ac (punctul *P*) pe linia $pH=pK=4{,}75$ situat la 0,3 unități mai jos de orizontala de maximă concentrație. Se trasează liniile log [HAc] cu panta zero la stînga și cu pantă —1 la dreapta punctului *P*; se marchează liniile log $[Ac^-]$ de pantă +1 la stînga punctului *P* și de pantă zero la dreapta punctului *P*; — se stabilește punctul sistemului NH_4^+—NH_3 (punctul *P'*) la $pH=pK'=9{,}25$. Se trasează liniile log $[NH_4^+]$ cu panta zero la stînga de *P'* și cu pantă —1 la dreapta de *P'*. Se marchează liniile log $[NH_3]$ cu pantă +1 la stînga și cu pantă zero la dreapta de *P'*.

Aplicațiile diagramei. Se poate determina grafic *p*H-ul soluției apoase de acetat de amoniu 10^{-2} m. Pentru aceasta se ține seama de

$$NH_4Ac \rightarrow Ac^- + NH_4^+$$

Specii inițiale: Ac^-, NH_4^+ și H_2O.

Specii finale: HAc și H^+ (protonate) și NH_3+OH^-

$$[HAc]+[H^+]=[NH_3]+[OH^-].$$

De unde rezultă că

$$[HAc]=[NH_3].$$

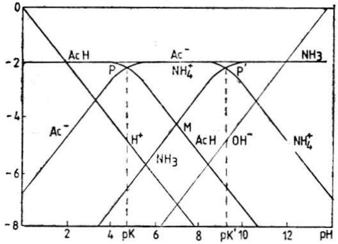


Fig. 7.13. Diagrama logaritmică pentru o soluție apoasă 10^{-2} m de acetat de amoniu NH_4Ac.

Punctul *M* obținut prin intersecția dreptelor ce dau log [HAc] cu log $[NH_3]$ îndeplinește această condiție și el va indica *p*H-ul soluției: *p*H = 7.

La un *p*H dat, din diagramă se pot „citi" concentrațiile speciilor prezente.

2) *Soluție de aminoacid*. Drept exemplu s-a ales glicina H_2N-CH_2- $-COOH$. Aminoacizii sînt amfoliți și pot interschimba protoni. În soluție acidă se formează ionul pozitiv de gliciniu: $H_3N^+-CH_2-COOH$ (GH_2^+), iar în soluție alcalină se produc anioni glicinat $H_2N-CH_2COO^-$ (G^-). În soluție neutră se acceptă o structură de ion dublu $H_3N^+-CH_2-COO^-$ (zwitterion GH^{+-}).

Din aceste considerente rezultă că aminoacidul poate fi considerat ca un sistem poliacid:

$$H_3N^+-CH_2-COOH \rightleftharpoons H_3N^+-CH_2-COO^- + H^+ \quad K_1 = \frac{[GH^{+-}][H^+]}{[GH_2^+]} = 10^{-2,3}$$

$$H_3N^+-CH_2-COO^- \rightleftharpoons H_2N-CH_2-COO^- + H^+ \quad K_2 = \frac{[G^-][H^+]}{[GH^{+-}]} = 10^{-9,8}.$$

Reprezentarea grafică a sistemelor acid — bază a glicinei se efectuează la fel ca în cazul unui acid de tipul H_2A (fig. 7.14).

Punctul isoelectric este *p*H-ul unei soluții de aminoacid care conține cantități egale de cationi acizi și de anioni bazici (și care într-o celulă de electroliză nu manifestă migrări de ioni către electrozii celulei).

În figura 7.14 se constată că punctul isoelectric al glicinei este abscisa intersecției dintre liniile log $[GH_2^+]$=log $[G^-]$, punctul M și care corespunde la $pH=6,14$.

(Se amintește că la punctul isoelectric concentrația în ioni dubli zwitterioni este maximă, conductibilitatea și solubilitatea aminoacidului este minimă, iar vîscozitatea soluției este maximă).

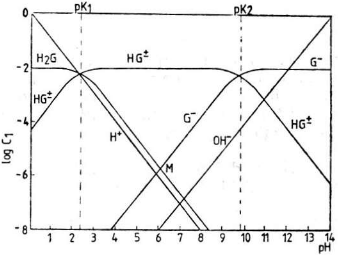


Fig. 7.14. Diagrama logaritmică pentru o soluție 10^{-2} m de glicină avînd punct isoelectric M.

3) *Soluție de doi acizi.* Se consideră un amestec de doi acizi slabi: HA_1 cu $pK_{a1}=4,0$ și HA_2 cu $pK_{a2}=7,0$ și care posedă concentrațiile molare C_1 și C_2. Constantele de echilibru sînt

$$K_{a1}=\frac{[H^+][A_1^-]}{[HA_1]} \quad \text{și} \quad K_{a2}=\frac{[H^+][A_2^-]}{[HA_2]}$$

Bilanțul de sarcini și de masă stabilește

$$[H^+]=[A_1^-]+[A_2^-]+[OH^-]$$

$$C_1=[A_1^-]+[HA_1]$$

$$C_2=[A_2^-]+[HA_2].$$

Combinînd expresiile K_{a1} și K_{a2} cu bilanțul de masă:

$$[A_1^-]=\frac{K_{a1}C_1}{[H^+]+K_{a1}} \quad \text{și} \quad [A_2^-]=\frac{K_{a2}C_2}{[H^+]+K_{a2}}$$

Înlocuind valorile $[A_1^-]$ și $[A_2^-]$ în bilanțul de sarcini se obține ecuația:

$$[H^+]=\frac{K_{a1}C_1}{[H^+]+K_{a1}}+\frac{K_{a2}C_2}{[H^+]+K_{a2}}+\frac{K_w}{[H^+]} \tag{7.26}$$

În mod normal concentrația în protoni $[H^+]$ este mai mare ca K_{a1} și K_{a2}, ceea ce semnifică o ionizare mai mică decît 5% și ecuația (7.32) se

poate simplifica renunțîndu-se la valorile constantelor de la numitor și deci:

$$[H^+]^2 = K_{a1}\,C_1 + K_{a2}\,C_2 + K_w.$$

Conform bilanțului de sarcini, pH-ul amestecului de acizi va fi dat de intersecția liniilor $[H^+]$ și $[A^-]$.

Soluția aceasta este justificată cînd segmentul PQ este mai mare cu 1,3 unități pe scara logaritmică, ceea ce înseamnă că $[A_1^-] \rangle\rangle\rangle [A_2^-]$ și, de asemenea, că $[A_1^-] \rangle\rangle\rangle [OH^-]$. Cînd diferențele între pK_{a1} și pK_{a2} sînt mai mici și cînd $C_2 \rangle\rangle\rangle C_1$, atunci segmentul PQ devine mai mic ca 1,3 și se recurge la aproximări pentru a utiliza metoda grafică. În orice caz, ecuația (7.32) permite calculul exact al concentrației în protoni $[H^+]$.

7.1.3.2. **Diagrame de distribuție.** Diagramele de distribuție în echilibrele acid-bază constituie o reprezentare grafică a fracțiilor molare ale diferitelor specii în funcție de pH. Se pot trasa diagrame de distribuție *normale* și *compacte*.

Acizi monoprotici. Acidul acetic în soluție apoasă de concentrație 10^{-2} m este exemplul ales. Echilibrele din soluție sînt

$$HAc \rightleftharpoons Ac^- + H^+; \quad [H^+][Ac^-] = K_a\,[HAc].$$

Bilanțul maselor stabilește că $[Ac^-] + [HAc] = C$.

Din expresiile anterioare se deduc fracțiile molare:

$$X_1 = X_{HAc} = \frac{[HA_c\,]}{C} = \frac{[H+[}{K_a + [H+]}$$

$$X_0 = X_{Ac} = \frac{[A\bar{c}]}{C} = \frac{K_a}{K_a + [H+]}$$

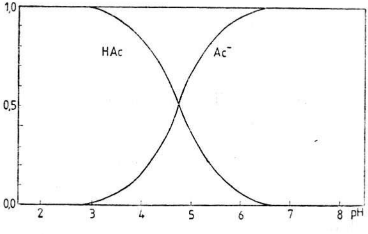


Fig. 7.15. Diagrama normală de distribuție pentru speciile acidului acetic.

S-a notat cu X_1 fracția molară a speciei protonate HAc și cu X_0 fracția molară a speciei neprotonate a anionului acetat Ac^-. Este evident că $X_1 + X_0 = 1$.

Diagrama normală prezentată în figura 7.15 se construiește reprezentînd grafic valorile X_1 în ordonată și pH-ul în abscisă. Se marchează punctul

$pH = pK_a = 4{,}75$ pentru care se știe că există egalitatea $[HAc] = [Ac^-]$ deci $X_0 = X_1 = 0{,}5$.

Dînd diferite valori pentru $[H^+]$ în expresiile care redau X_1 și X_0 se obțin punctele curbelor din figura 7.15. Verticala pH-ului căutat va intersecta curbele de HAc și Ac^- în puncte care vor indica pe ordonată fracția molară a speciei.

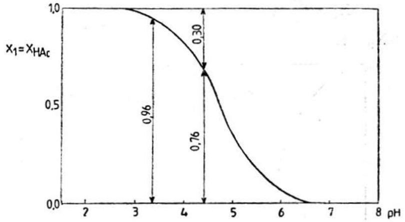


Fig. 7.16. Diagrama compactă de distribuție pentru un acid HAc — curba de formare.

Diagrama de distribuție compactă pentru acidul acetic este prezentată în figura 7.16. În această diagramă se obțin zone distincte pentru fiecare dintre speciile existente în soluție. În cazul luat drept exemplu, diagrama posedă două zone care indică HAc și Ac^-.

La un pH dat se ridică o verticală care va intersecta curba de echilibru. Pe verticală se obțin astfel două segmente: segmentul inferior găsindu-se în zona de existență a HAc va furniza fracția molară a acestuia; segmentul superior va indica fracția molară a Ac^-. O soluție de HAc 0,01 n are un $pH = 3{,}35$. Din figura 7.16 se constată că la $pH = 3{,}35$ segmentul inferior este de 0,96 deci 96% molare din acid se găsesc sub formă neionizată și doar 4% molare au ionizat și se află sub formă de ioni Ac^- și desigur ca protoni. La un $pH = 4{,}40$ (obținut prin adăugare de bază tare), lungimea segmentului inferior este de 0,7 deci $X_{HAc} = 0{,}7$, iar a celui superior este de 0,3 $X_{Ac} = 0{,}3$. Punctul sistemului va fi situat pe curbă la $pH = pK_a = 4{,}75$ unde $X_{HAc} = 0{,}5$ și $X_{Ac^-} = 0{,}5$.

Acizi poliprotici. În cazul soluției apoase de hidrogen sulfurat H_2S cu $pK_{a1} = 7{,}0$ și $pK_{a2} = 12{,}92$ există echilibrele succesive:

$$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+ \qquad K_{a1} = \frac{[SH^-][H^+]}{[H_2S]} = 7{,}0$$

$$HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+ \qquad K_{a2} = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]} = 12{,}92.$$

Bilanțul de masă este $C = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$.

Fracțiile molare existente în soluție

$$X_2=\frac{[H_2S]}{C}=\frac{[H^+]^2}{[H^+]^2+K_{a1}[H^+]+K_{a1}K_{a2}}$$

$$X_1=\frac{[HS^-]}{C}=\frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2+K_{a1}[H^+]+K_{a1}K_{a2}}$$

$$X_0=\frac{[S^{2-}]}{C}=\frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2+K_{a1}[H^+]+K_{a1}K_{a2}}$$

unde $X_0+X_1+X_2=1$.

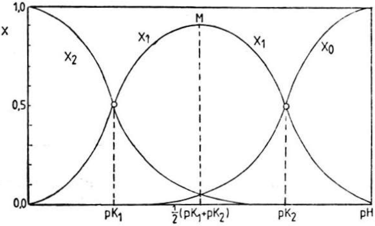


Fig. 7.17. Diagrama normală de distribuție pentru speciile sistemului H_2A.

Cu aceste expresii se trasează diagrama prezentată în figura 7.17. Se constată că funcția X_0 este crescătoare cu *p*H-ul soluției, funcția X_2 este descrescătoare, iar X_1 se prezintă sub formă de clopot.

La un *p*H anumit se pot citi fracțiile molare ale speciilor. Zonele limitate de $pH=pK_{a1}\pm1$ și de $pH=K_{a2}\pm1$ sînt zone tampon deoarece există aici o variație minimă de *p*H.

Diagrama compactă de distribuție pentru H_2S se prezintă în figura 7.18 și fracțiile molare ale fiecăreii specii se determină pe diagramă în același mod ca în cazul acidului acetic.

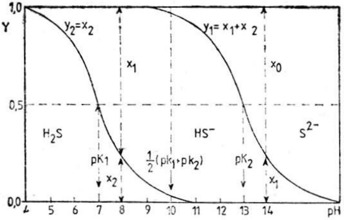


Fig. 7.18. Diagrama compactă de distribuție a speciilor pentru sistemul H_2S.

Din prezentarea diagramelor H_2S rezultă posibilitatea generalizării construcției pentru acizii poliprotici și anume: se reprezintă funcțiile aditive ale fracțiilor molare în funcție de pH:

$$y_n=x_n$$
$$y_{n-1}=x_{n-1}+x_n$$
$$y_{n-2}=x_{n-2}+x_{n-1}+x_n$$
$$\vdots$$
$$y_1=x_1+x_2+\ldots+x_n$$

unde $y_2=x_2$ și $y_1=x_1+x_2$

La un acid poliprotic de tipul acidului fosforic cu $pK_{a1}=2{,}23$, $pK_{a2}=7{,}21$ și $pK_{a3}=12{,}32$ și cu bilanțul de masă $C=[H_3PO_4]+[H_2PO_4^-]+$ $+[HPO_4^{2-}]+[PO_4^{3-}]$, fracțiile molare vor fi

$$X_3=\frac{[H_3PO_4]}{C}=\frac{[H^+]^3}{[H^+]^3+[H^+]^2\cdot K_{a1}+[H^+]\,K_{a1}K_{a2}+K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$X_2=\frac{[H_2PO_4^-]}{C}=\frac{[H^+]^2\cdot K_{a1}}{[H^+]^3+[H^+]^2\cdot K_{a1}+[H^+]\,K_{a1}K_{a2}+K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$X_1=\frac{[HPO_4^{2-}]}{C}=\frac{[H^+]\,K_{a1}\,K_{a2}}{[H^+]^3+[H^+]^2\cdot K_{a1}+[H^+]\,K_{a1}K_{a2}+K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$X_0=\frac{[PO_4^{3-}]}{C}=\frac{K_{a1}\,K_{a2}\,K_{a3}}{[H^+]^3+[H^+]^2\cdot K_{a1}+[H^+]\,K_{a1}K_{a2}+K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

cu relația cunoscută $X_0+X_1+X_2+X_3=1$.
În figura 7.20 este prezentată diagrama de distribuție compactă a acidului acidul fosforic. De remarcat că nu se constată zone în care să fie prezente mai mult decît două specii. Astfel la $pH=\frac{pK_{a1}+pK_{a2}}{2}$ există doar specia HPO_4^{2-} deoarece X_1 tinde către 1 și similar

la $pH=\frac{pK_{a1}+pK_{a2}}{2}=4{,}8$ există doar $H_2PO_4^-$.

La alte pH-uri există două specii în echilibru.

Diagramele de distribuție permit deci o vizualizare extrem de rapidă a echilibrelor complicate.

O comportare similară a acizilor poliprotici o manifestă aminoacizii. În figura 7.20 este prezentată diagrame de distribuție compactă a acidului aminoacetic.

7.1.3.3. **Diagrame Levie [11].** O altă aproximare grafică a echilibrelor se bazează pe acceptarea de a considera constantă concentrația unei specii, independent de concentrația protonilor (sau a unei alte particule care se transferă, de exemplu a unui ligand).

În aceste diagrame se reprezintă în ordonată

$$\Delta pC_i = pC_i - pC_{ref} = -\log \frac{C_i}{C_{ref}}$$

unde C_i este concentrația speciei care interesează, iar C_{ref} este concentrația speciei de referință, iar în abscisă se reprezintă $pL = -\log L$, unde L este un ligand sau în cazul echilibrelor acid-bază, $pH = -\log [H^+]$.

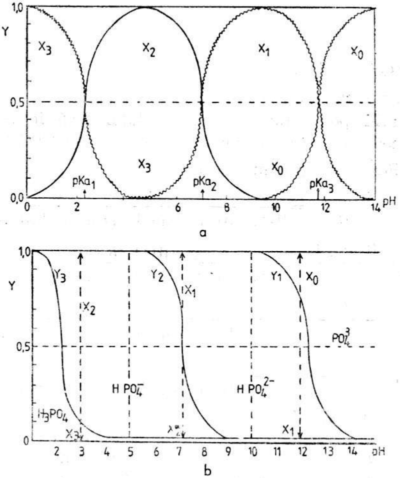


Fig. 7.19. Diagrame de distribuție normală (*a*) și compactă (*b*) pentru acidul fosforic.

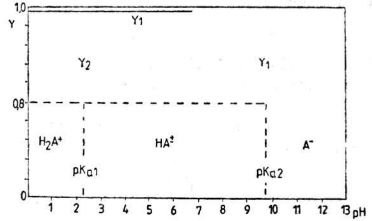


Fig. 7.20. Diagrama de distribuție „compactă" a acidului aminoacetic.

Alegerea unei specii de referință se realizează arbitrar și concentrația ei se consideră constantă, iar C_i este $[H^+]$.

Metoda *Levie* se aplică cu deosebire echilibrelor extrem de complicate și permite rezolvarea facilă a multor probleme. Un caz deosebit de simplu îl reprezintă un acid slab, acidul acetic cu echilibrul

$$Hac \rightleftharpoons Ac^- + H^+ \quad K_a = \frac{[Ac^-][H^+]}{[HAc]} = 4{,}75$$

Speciile de considerat sînt: Ac^-, HAc și H^+.

Dacă se alege ca specie de referință $HAc = C_{ref}$ și se consideră [HAc] constantă, specia de interes este Ac^-. Cum $[H^+]\cdot[Ac^-] = K_a[HAc]$ se logaritmează și se schimbă semnele:

$$pAc^- = pK_a = pHAc - pH$$

$$pAc^- - pHAc = pK_a - pH$$

ținînd seama și de relația de definiție rezultă

$$\Delta pC_i = pC_i - pC_{ref}$$

$$\Delta pC = pAc^- - pHAc = pK_a - pH$$

reprezentată în diagrama din figura 7.21 prin linia *I* de pantă −1 dar care se prezintă în figură cu pantă +1 deoarece scala din ordonată crește

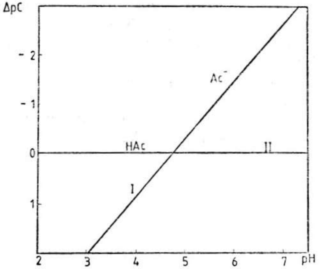


Fig. 7.21. Diagrama *Levie* pentru acid acetic. Specia de referință este HAc.

de sus în jos. Specia de referință se reprezintă în diagramă întotdeauna ca o dreaptă paralelă la abscisă, linia *II*, deoarece în acest caz $C_i = C_{ref} = [HAc]$:

$$\Delta pC = pHAc - pHAc = 0$$

Liniile *I* și *II* se intersectează în punctul pentru care $pH = pK_a = 4{,}75$ unde $pAc^- = pHAc$.

În cazul în care specia de referință este ionul acetat, $Ac^- = C_{ref} =$ = constantă, atunci $C_i = [HAc]$ și se deduce că

$$pAc^- = pK_a + pHAc - pH$$
$$\Delta pC_i = pC_i - pC_{ref} = pHAc - pAc^-$$

de unde rezultă:

$\Delta pC = pHAc - pAc^- = -pK + pH$ (linia *I* în diagrama din fig. 7.22).

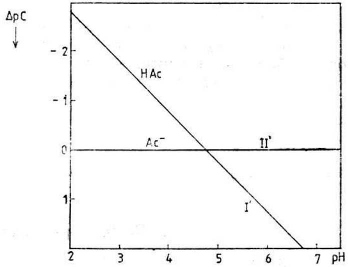


Fig. 7.22. Diagrama *Levie* pentru acid acetic. Specia de referință este Ac^-.

În aceeași diagramă, linia *II* va reprezenta $C_{ref} = C_i = [Ac^-]$ pentru că $\Delta pC = pAc^- - pAc^- = 0$. Ca și în cazul anterior cele două drepte se vor intersecta în punctul pentru care $pH = pK_a = 4{,}75$. Din diagramele prezentate în figurile 7.21 și 7.22 se constată că ele conțin aceleași informații și că poziția relativă a dreptelor este aceeași. Ambele diagrame furnizează informația că la pH mai mic decît pK_a specia care predomină este HAc, iar la $pH > pK_a$ predomină ionul acetat. Avantajele diagramelor *Levie* se constată însă în cazurile mai complicate cum ar fi al acidului etilendiaminotetraacetic EDTA prescurtat H_4Y. Echilibrele succesive ale ionizării EDTA și constantele respective sînt

$$H_4Y \rightleftharpoons H_3Y^- + H^+; \quad K_1 = \frac{[H_3Y^-][H^+]}{[H_4Y]} = 1{,}99 \tag{7.27}$$

$$pK_1 = pH + pH_3Y^- - pH_4Y = 1{,}99$$

$$H_3Y^- \rightleftharpoons H_2Y^{2-} + H^+; \quad K_2 = \frac{[H_2Y^{2-}][H^+]}{[H_3Y^-]} \tag{7.28}$$

$$pK_2 = pH + pH_2Y^{2-} - pH_3Y^- = 2{,}67$$

$$H_2Y^{2-} \rightleftharpoons HY^{3-} + H^+; \quad K_3 = \frac{[HY^{3-}][H^+]}{[H_2Y^{2-}]} \tag{7.29}$$

$$pK_3 = pH + pHY^{3-} - pH_2Y^{2-} = 6{,}16$$

$$HY^{3-} \rightleftharpoons Y^{4-} + H^+; \quad K_4 = \frac{[Y^{4-}][H^+]}{[HY^{3-}]} \tag{7.30}$$

$$pK_4 = pH + pY^{4-} - pHY^{3-} = 10{,}26$$

În practica de laborator se pleacă de obicei de la sarea disodică a EDTA, de aceea se va considera concentrația ei constantă $C_{ref}=YH_2^{2-}$.

Dreptele ce se vor reprezenta în diagrama din figura 7.23 sînt următoarele:

a) specia H_2Y^{2-} se reprezintă ca o paralelă la abscisă, trecînd prin originea ordonatei;

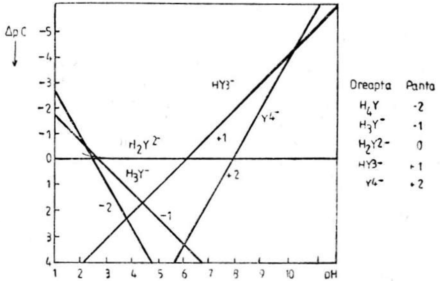


Fig. 7.23. Diagrama relativă a echilibrului acid-bază al EDTA considerînd specia YH^{2-} constantă.

b) pentru specia H_3Y^- se aplică $\Delta pC=pH_3Y^- - pH_2Y^{2-}=pH-pK_2$ dedus din relația (7.28) și se obține o dreaptă de pantă —1 care se intersectează cu specia de referință YH_2^{2-} la $pH=pK_2=2{,}67$;

c) pentru specia H_4Y, însumînd ecuațiile (7.33) și (7.34), se obține

$$pK_1+pK_2=2pH+pH_2Y^{2-}-pH_4Y$$

$$\Delta pC=pH_4Y-pH_2Y^{2-}=2pH-pK_1-pK_2$$

și o dreaptă de pantă —2 care intersectează linia H_3Y^- în punctul $pH=$ $=pK_1=1{,}99$ după cum se deduce din relația (7.33), deoarece $pH=pK_1$ atunci cînd $[H_3Y^-]=[H_4Y]$;

d) pentru specia HY^{3-} se deduce:

$$\Delta pC=pHY^{3-}-pH_2Y^{2-}=pK_3-pH$$

și dreapta va fi de pantă +1 care va intersecta linia H_2Y^{2-} în punctul $pH=pK_3=6{,}16$ atunci cînd $[H_2Y^{2-}]=[HY^{3-}]$;

e) pentru specia Y^{4-}, din expresiile (7.29) și (7.29) se obține:

$$\Delta pC=pY^{4-}-pH_2Y^{2-}=pK_3+pK_4+2pH$$

și o dreaptă de pantă +2 care intersectează linia HY^{3-} în punctul $pH=$ $=pK_4=10{,}26$ pentru care $[HY^{3-}]=[Y^{4-}]$ după relația (7.31).

La un pH oarecare, specia predominantă va fi dată de dreapta care are cea mai mare ordonată, deci:

H_4Y predomină la $p\text{H}<1{,}99$;

H_3Y^- predomină între $1{,}99<p\text{H}<2{,}67$;

H_2Y^{2-} predomină între $2{,}67<p\text{H}<6{,}16$;

HY^{3-} predomină între $6{,}16<p\text{H}<10{,}26$;

Y^{4-} predomină la $p\text{H}>10{,}26$.

Avantajele diagramei *Levie* sînt reprezentate de construcția ușoară în toate cazurile complicate, mai ales atunci cînd valorile constantelor succesive de aciditate nu se diferențiază prea mult între ele și deci cînd construirea diagramelor logaritmice este dificilă. Un alt avantaj este faptul că în ordonată se iau valori relative de concentrație care permit reprezentarea oricăror concentrații din sistem, în timp ce diagramele logaritmice ale variabilei principale se construiesc doar pentru o singură concentrație.

7.1.3.4. **Influența forței ionice.** Diagramele prezentate sînt realizate pentru soluții în diluție infinită și pentru acest caz au fost deduse valorile termodinamice pentru echilibrele expuse.

Realitatea experimentală din activitatea zilnică se detașează de cazurile ideale mai mult sau mai puțin și construirea diagramelor reale se poate realiza cu relativă ușurință, pe baza diagramelor teoretice cu luarea în considerare a forței ionice* a soluției.

Ținînd seama de forța ionică a soluției, diagramele teoretice trasate se vor modifica în sensul că liniile se vor deplasa față de cele ideale, dar își vor păstra alura.

---

* Studiind conductibilitatea echivalentă a electroliților tari, Kohlrausch a găsit că aceasta variază proporțional cu radicalul concentrației ionilor din soluție $\lambda_v=\lambda_0-A\sqrt{c}$, unde A este o constantă dependentă, pentru același solvent, de sarcina ionilor din soluție. În electroliții tari există deci interacțiuni între ioni și această accepțiune a condus la *teoria Debye-Hückel* asupra electroliților tari. Interacțiunile ionice sînt cu atît mai puternice cu cît crește concentrația. De aceea, la soluții reale, în loc de concentrația de ioni se utilizează activitățile ionilor unde $a=f_a\cdot c$; f_a este factorul de activitate. Se deosebesc factori de activitate pentru cationi f_{c^+}, pentru anioni f_{A^-} și general pentru speciile i existente în soluție f_i. În domeniile de concentrație în care teoria *Debye-Hückel* are aplicabilitate, constanta de echilibru este afectată de concentrația în sare neutră prezentă în soluție și $\log k=\log k^\circ+\log \dfrac{f_{A^-}\cdot f_{c^+}}{f_i}$. Între coeficientul de activitate al speciei i și tăria ionică există legătura

$$-\log f_i=0{,}509\ z_i^2\sqrt{I}\quad \text{unde } I \text{ este tăria ionică:}$$

$$I=\frac{1}{2}\sum c_i z_i^2$$

Pornind de la un acid cu formula generală H_mA se consideră m disocieri succesive, iar echilibrele implicate sînt:

$$H_mA = H_{m-1}^{-}A + H^+ \qquad K_1^0 = \frac{[H_{m-1}^{-}A][H^+]}{[H_mA]}$$

$$H_{m-1}^{-}A = H_{m-2}^{2-}A + H^+ \qquad K_2^0 = \frac{[H_{m-2}^{2-}A][H^+]}{[H_{m-1}^{1-}A]}$$

$$H_A^{-n+1} = A^{n-} + H^+ \qquad K_m^0 = \frac{[A^{n-}][H^+]}{[H^{-n+1}A]}$$

Expresia generală a constantei de disociere corespunzătoare a etapei n de disociere va fi

$$\left| K_n^0 = \frac{[H_{m-n}^{n-}A][H^+]}{[H_{m-n+1}^{-n+1}A]} \right|_{n=1}^{n=m} \tag{7.32}$$

În expresiile menționate s-au pus între paranteze drepte activitățile specilor (care în cazul teoretic se confundă cu concentrațiile), iar pentru un ion de sarcină z_i factorul de activitate va fi egal cu unu deoarece forța ionică a soluției este zero:

$$-\log f_i = \frac{1}{2} z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

Plecînd de la relația (7.32) se deduce influența forței ionice, exprimînd constantele termodinamice de disociere K_n^0 în funcție de constantele de concentrație K_n corespunzătoare pentru aceeași etapă, substituind activitățile cu concentrațiile înmulțite cu factorii de activitate

$$K_n^0 = K_n \frac{f_{H_{m-n}^{-n}A} \cdot f_{H^+}}{f_{H_{m-n+1}^{-n+1}A}}$$

și ținînd seama de relația dintre forța ionică și factorii de activitate:

$$pK_n = pK_n^0 + \frac{1}{2}[(1-n)^2 - n_2 - 1^2] \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

de unde

$$pK_n = pK_n^0 - n \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \tag{7.33}$$

iar $n=1, 2, 3, \ldots, m$ este numărul care indică etapa de disociere corespunzătoare; K_n^0 este constanta termodinamică de disociere care corespunde la etapa n, în timp ce K_n este constanta de disociere obținută pentru o forță ionică I a soluției.

Din expresia (7.33) se deduce că influența forței ionice depinde de n și deci se stabilește că pe măsură ce acidul disociază mai puternic, diferența ΔpK_n este mai mare

$$\Delta pK_n = pK_n^0 - pK_n = n \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

(diferența ΔpK_n fiind între constantele termodinamice și de concentrație).

Se poate exemplifica luîndu-se cazul acidului oxalic 0,1 m la o forță ionică $I=0$. Etapele succesive de disociere și constantele termodinamice respective sînt:

$$C_2O_4H_2 = C_2O_4H^- + H^+ \quad K_1^0 = \frac{[C_2O_4H^-][H^+]}{[C_2O_4H_2]} = 10^{-1,27}$$

$$C_2O_4H^- = C_2O_4^{2-} + H^+ \quad K_2^0 = \frac{[C_2O_4^{2-}][H^+]}{[C_2O_4H^-]} = 10^{-4,26}$$

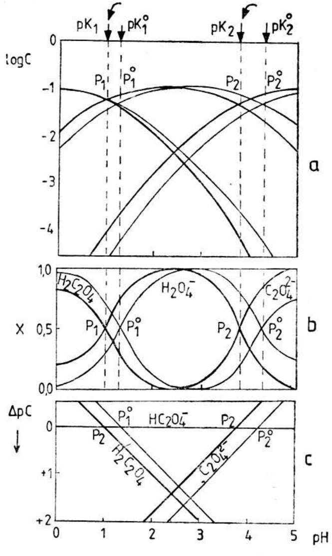


Fig. 7.24. Evaluarea grafică a influenței forței ionice în echilibrul acid-bază al acidului oxalic 0,1 m.

În figura 7.24 sînt redate trei diagrame și anume: a) diagrama logaritmică $\log[C] = f(pH)$; b) diagrama de distribuție $X = F(pH)$ și c) diagrama de relație $\Delta pC = X(pH)$, unde C reprezintă concentrația fiecărei specii, X este fracția molară în timp ce ΔpC este diferența $pC_i - pC_{ref}$; C_i este concentrația fiecărei specii, iar C_{ref} este concentrația speciei considerată arbitrar de referință și care se menține constantă în acest tip de diagrame; în exemplul luat specia de referință este $C_2O_4H^-$.

În condiții experimentale în care $I \neq 0$ este necesar de calculat noile constante de disociere K_n plecîndu-se de la expresia generală (7.38) și situînd în diagrame noile puncte găsite. Se vor trasa astfel curbele care vor exprima mai bine, mai real, cu o mai bună aproximație echilibrele din soluție. Astfel, pentru o soluție apoasă 0,1 m de la $C_2O_4H_2$ la o forță ionică $I=0,1$ se obțin următoarele valori pentru constante:

$$pK_1 = 1,27 - \frac{\sqrt{0,1}}{1+\sqrt{0,1}} = 1,03$$

ceea ce semnifică un nou punct al sistemului, P_1, care se va situa la $pH=pK_1=1{,}03$ deci cu 0,24 unități spre stînga punctului P_1^0. Similar

$$pK_2=4{,}26-2\frac{\sqrt{0{,}1}}{1+\sqrt{0{,}1}}=3{,}78$$

și al doilea punct al sistemului, P_2, va fi deplasat cu 0,48 unități în stînga punctului P_2^0.

În diagrame s-au reprezentat prin linii subțiri cazurile ideale (la diluție infinită) și prin linii groase cele reale.

Practic, construirea unei diagrame utilă într-o situație experimentală de un echilibru acid-bază pentru o forță ionică $I=0{,}1$ se reduce la trasarea liniilor verticale $pH=pK_n$ succesiv, deplasîndu-le cu 0,24 unități pentru pK_1, cu 0,48 unități pentru pK_2 și 0,72 unități pentru pK_3, de fiecare dată spre stînga dreptelor respective pentru pK_n^0. Apoi se situează pe fiecare linie punctele de sistem P_1, P_2 etc. P_n 0,3 unități mai jos de linia orizontală care exprimă concentrația analitică și în final se trasează liniile diferitelor diagrame după metodologia obișnuită. Tabelul 7.6 exprimă mărimea deplasărilor fiecărui punct de sistem pentru o diagramă acid-bază, la valori diferite, distincte și tipice ale forței ionice a soluției.

Tabelul 7.6

Influența forței ionice asupra deplasării punctelor din sistem în diagramele de echilibru acid—bază

		Deplasările spre stînga ale punctelor de sistem				
pK_{reale}		pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_n
Forța ionică	$I=0{,}1$	0,24	0,48	0,72	0,94	$0{,}24\cdot n$
	$I=0{,}5$	0,41	0,88	1,23	1,64	$0{,}41\cdot n$
	$I=1{,}0$	0,5	1,00	1,50	2,00	$0{,}50\cdot n$

Liniile astfel obținute exprimă concentrațiile reale de echilibru, ceea ce permite utilizarea noii diagrame în rezolvarea rapidă și exactă a problemelor experimentale de echilibru acid-bază.

7.1.3.5. **Diagrame Flood.** Un caz particular de influență a forței ionice a soluției îl reprezintă cazul acizilor slabi și variația pH-ului, adică a forței ionilor H^+ din soluție redat grafic și cunoscut sub denumirea de *graficul Flood* (fig. 7.25). Spre exemplu, o concentrație în H^+ pentru o soluție ce conține C_0 moli$\cdot l^{-1}$ de acid și C_b moli$\cdot l^{-1}$ din baza sa conjugată se exprimă astfel:

$$[H^+]=K_a\frac{C_a-[H^+]+[OH^-]}{C_b+[H^+]-[OH^-]} \tag{7.34}$$

unde K_a este constanta de ionizare a acidului slab.

Se obțin rezultate riguroase atunci cînd se utilizează ecuația completă în rezolvarea unei probleme. Ecuația (7.34) $[H^+]=f(K_aC_aC_b)$ nu poate fi reprezentată grafic de o formă clară pentru un caz general. Din contră, o diagramă logaritmică a variabilei principale $\log C=F(pH)$, așa

cum a fost ea prezentată anterior nu este altceva decît o reprezentare a unui caz particular al relației (7.34).

În partea stîngă a diagramei sînt prezentate liniile în care $C_b=0$, deoarece conține informații doar asupra soluțiilor apoase ale diferiților acizi. Partea dreaptă se referă la $C_a=0$ deci la soluții alcaline.

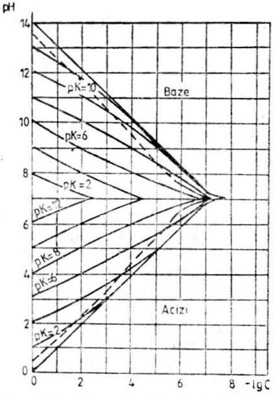


Fig. 7.25. Diagrama *Flood*. Influența forței ionice asupra ionizării.

Numerele plasate între linii reprezintă valorile pK_a pentru sistemul acid-bază considerat.

Pentru a obține pH-ul unei soluții trebuie să se stabilească intersecția abscisei punctului liniei cu pK corespunzător cu orizontala concentrației analitice a soluției. Astfel, pentru un acid cu $pK_a=5$ (acidul acetic spre exemplu) cînd $-\log C=1$ (deci $C=0{,}1$ m) se obține din diagramă $p\text{H}=3$. De aceeași manieră, o soluție alcalină 0,2 m dintr-o bază cu $pK_a=9$ are un $p\text{H}=10{,}5$ în graficul *Flood*.

În diagrama *Flood* se pot deci distinge zone variate care reprezintă cazuri particulare ale ecuației (7.39):

1. Linia AB corespunde soluțiilor de acizi tari. Din relația (7.39) cum $C_b=0$ și $K_a \to \infty$ rezultă:

$$\frac{[\text{H}^+]}{K_a}(C_b+[\text{H}^+]-[\text{OH}^-]) \longrightarrow 0 \qquad \text{și deci } C_0-[\text{H}^+]+[\text{OH}^-]=0$$

$$[\text{H}^+]=C_a+[\text{OH}^-]$$

deoarece $[\text{OH}^+] \ll C_a$ atunci $\log[\text{H}^+]=\log C_0$; $p\text{H}=-\log C_a$ deci o dreaptă de pantă $+1$ care se identifică cu linia AB exceptînd valorile din jurul punctului B unde C_a nu mai este atît de mare față de $[\text{OH}^-]$, și de aceea dreapta se curbează în această regiune.

2. Liniile ce mărginesc spațiul $OCDB$ corespund unor soluții de acid de tărie medie $\infty > pK > 1$, pentru care: $C_b=0$ și $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$. Din relația (7.39) se deduce pentru această zonă

$$[\text{H}^+]=K_a \cdot \frac{C_a-[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} \quad \text{și } [\text{H}^+]^2+K_a[\text{H}^+]=K_a \cdot C_a$$

care furnizează liniile curbe în diagramă.

3. Liniile spațiului triunghiular CFD corespund la soluții de acizi slabi. După (7.39) cum $C_b=0$, $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ și $C_a \gg [\text{H}^+]$ rezultă

$$[\text{H}^+]=K_a \cdot \frac{C_a}{[\text{H}^+]}\,;\ [\text{H}^+]^2=K_a \cdot C_a$$

$$p\text{H}=1/2\ pK_a+1/2\ \log C_a$$

drepte de pantă $+0{,}5$ și ordonata de origine $0{,}5\ pK_a$.

4. Liniile zonei limitate de dreapta $pH=7$ și linia FD corespunzînd la mulți acizi slabi pentru care după (7.39), cum $C_b=0$, $C_a \gg [H^+]$ dar $[OH^-]$ nu mai este neglijabil față de $[H^+]$ și deci:

$$[H^+]=K_a \cdot \frac{C_a}{[H^+]-[OH^-]}; \; [H^+]^2-K_w=K_a \cdot C_a$$

$$[H^+]=K_w+K_a \cdot C_a$$

a cărei reprezentare în diagramă corespunde liniilor curbe după diferitele valori ale K_a.

Liniile situate în partea dreaptă a diagramei se interpretează de o formă similară în cazul soluțiilor apoase de baze.

Se constată din diagrama *Flood* că pentru o valoare $-\log C_a=2$, în funcție de tăria fiecărui acid (de forță ionică a acidului) se obțin diferite valori ale pH-ului astfel:

$pH=1$	3	5	7	9
$pK=2$	2,5	3,5	4,5	5,5

Printre avantajele diagramei *Flood* se menționează rapiditatea cu care se pot obține pH-urile aproximative ale oricăror soluții de acid și bază precum și vizualizarea globală a condițiilor de bază care se pot obține prin simplificarea ecuației (7.39) pentru calcule exacte de pH.

7.1.4. MEDII SUPERACIDE

Cedarea unui proton sau, altfel spus, smulgerea unui proton de la anumite combinații pare a fi limitată de proprietățile de donor ale acesteia. Încercînd să creeze medii neapoase cu aciditate deosebită, Gillespie [12], a studiat acidul fluorsulfonic HSO_3F și medii bazate pe acesta ca solvent. Acidul fluorsulfonic reprezintă un acid deosebit de puternic, mai puternic decît orice alt acid, cu excepția acidului disulfuric $H_2S_2O_7$. Proprietățile fizice sînt următoarele:

$$T_t=-89°C, \; T_f=163°C, \; \eta=1,56 \text{ cP } (25°C) \; \rho=1,73 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$
$$\lambda=10^{-4} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}, \; K_{ion}=10^{-8}$$

Locul ocupat de acidul fluorsulfonic ca solvent este deosebit de important, deoarece el poate fi manipulat cu ușurință în vase de sticlă (deosebire față de HF), este lichid într-un domeniu larg de temperatură, iar soluțiile sale pot fi studiate și la temperaturi foarte joase, temperatura sa de fierbere este destul de ridicată pentru condițiile de sinteză anorganică. De altfel, temperatura de fierbere anormal de ridicată indică un grad avansat de autoasociere a moleculelor sale, în timp ce constanta de autoionizare este mai mică decît aceea a acidului sulfuric. Față de el însuși, acidul fluorsulfonic este un acid — sau o bază — mai slabă ca H_2SO_4.

$$2HSO_3F \rightleftharpoons H_2SO_3F^+ + SO_3F^-$$

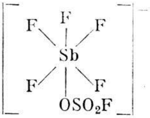
De exemplu, *p*-nitroclorbenzenul este o bază în HSO_3F, mai puternic ionizată decît în H_2SO_4, deoarece $K_b=0{,}76$ în HSO_3F și 0,004 în H_2SO_4. La fel trinitrobenzenul $C_6H_3(NO_2)_2$ are $K_b=4\cdot10^{-5}$ în HSO_3F dar în H_2SO_4 este o bază π atît de slabă încît nu poate fi măsurată.

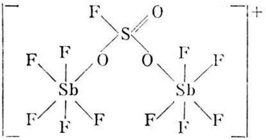
Unii compuși cum ar fi K_2SO_4, o bază foarte slabă, reacționează cu HSO_3F formînd H_2SO_4 și mici cantități de $H_3SO_4^+$; $K_b\approx10^{-4}$ după echilibrele:

$$K_2SO_4+2HSO_4F \longrightarrow 2K^++2SO_3F^-+H_2SO_4$$
$$\upharpoonleft\downharpoonright HSO_3F$$
$$H_3SO_4^+ + SO_3F^-$$

Din aceste considerente HSO_3F a fost denumit *superacid* și a deschis căi inaccesibile pînă atunci în sinteză fină.

Mai importantă încă este reacția dintre SbF_5 și HSO_3F din cauza produsului obținut, care este un acid mai tare decît HSO_3F însuși:

$$SbF_5+HSO_3F \rightleftharpoons H[SbF_5(OSO_2F)] \xrightarrow{HSO_3F} H_2SO_3F^+ +$$ 

$$SbF_5+2HSO_3F \rightleftharpoons H_2SO_3F^+ +$$ 

Un alt efect remarcabil se obține atunci cînd se amestecă SO_3 cu SbF_5 în raport molar de 3 : 1 urmată de adăugarea de HSO_3F. Se constată următoarele echilibre:

$$SO_3+SbF_5 \rightleftharpoons SbF_4(OSO_2F)$$
$$2SO_3+SbF_5 \rightleftharpoons SbF_3(SO_2F)_2$$
$$3SO_3+SbF_5 \rightleftharpoons SbF_2(OSO_2F)_3$$
$$2HSO_3F+SbF_2(OSO_2F)_3 \rightleftharpoons H_2SO_3F^++[SbF_2(OSO_2F)_4]^-$$

Amestecul $SO_3 : SbF_5$ în raport 3 : 1 dizolvat în HSO_3F este un acid extraordinar de puternic, capabil să cedeze protoni unor compuși lipsiți complet de bazicitate în alte medii, cum ar fi $C_6H_3(NO_2)_3$ care apare în acest mediu ca o bază foarte tare.

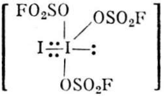
Utilizarea mediilor superacide în sinteza anorganică se realizează în scopul obținerii de cationi încatenați ai halogenurilor sau ai sulfului. De exemplu, folosind drept oxidant difluorura de peroxodisulfuril $S_2O_6F_2$ ($FO_2SO—OSO_2F$) se poate converti iodul molecular în trei pro-

duşi care conţin iodul cationic, simplu sau încatenat. Fiecare produs se poate sintetiza controlînd strict stoechiometria reacţiilor

$$I_2+3S_2O_6F_2 \longrightarrow 2I(SO_3F)_3$$

$$3I_2+S_2O_6F_2 \longrightarrow 2I_3^+ +2SO_3F^-$$

$$2I_2+S_2O_6F_2 \longrightarrow 2I_2^+ +2SO_3F^-$$



Ionul I_2^+ este isoelectronic cu superoxizii şi posedă o culoare albastră caracteristică. Păstrat în soluţia de sinteză este nestabil, disproporţionînd:

$$I_2^+ + 1/2SO_3F^- \rightleftharpoons \frac{1}{8}[I(SO_3F)_4]^- + \frac{5}{8} I_3^+$$

Răcite la —90°C, soluţiile de I_2^+ albastre îşi schimbă culoarea în roşu, ceea ce a condus la ipoteza — incomplet confirmată experimental — că s-ar forma I_2^+ dimer adică I_4^{2+}.

Oxidarea sulfului elementar de către $S_2O_6F_2$ a fost, de asemenea, studiată în medii superacide şi s-a constatat formarea ionilor încatenaţi S_8^{2+} şi S_4^{2+} care sînt diamagnetici. Se obţine, de asemenea, S_8^+ paramagnetic. Specii paramagnetice S_8^+ par să aibă tendinţa de a dimeriza lent cu formarea S_{16}^+ de structură încă necunoscută.

S-au preparat în medii superacide de $SbF_5/HSO_3F/SO_2$ halocationi ai fosforului prin înlocuirea F cu Cl, iar a acestuia cu Br, plecînd de la PF_3:

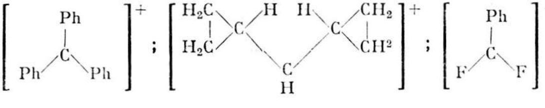
$$[HPF_3]^+, [HPCl_3]^+, [HPBr_3]^+$$

Adăugarea SO_2 are rolul de a micşora vîscozitatea soluţiei.

În chimia organică mediile superacide s-au dovedit a fi excepţional de eficace pentru prepararea ionilor de carboniu:

$$R_3CH+H_2SO_3F^+ \rightleftharpoons R_3CH_2^+ +HSO_3F \rightleftharpoons H_2+R_3C^+ +HSO_3F$$

În prima etapă alcanul trisubstituit acţionează ca o bază, trecînd în ion $R_3CH_2^+$ care elimină dihidrogenul trecînd în ion carboniu. În acelaşi mod se pot obţine uşor cationi prin deshidratarea alcoolilor secundari şi terţiari protonaţi:



Aceste reacţii au numeroase aplicaţii în sinteza anorganică şi organică.

7.1.5. MEDII SUPERBAZICE

Din cauza efectului nivelator al apei, nu se poate depăși în soluție apoasă bazicitatea ionilor hidroxil solvatați OH^-_{aq} , $K_b=1$.

Bazicitatea ionilor OH^- hidratați se deosebește mult de aceea a ionilor liberi OH^-. Învelișul de hidratare al OH^- este puternic stabilizat prin formarea punților de hidrogen, astfel încît perechile libere de electroni ai OH^- sînt ecranate. În ionul liber OH^-, $K_b=10^{20}$ și tendința de captare a protonului este extrem de mare.

Prin utilizarea unor medii de reacție formate din solvenți dipolari aprotonici, în care să nu fie posibilă solvatarea anionilor, se poate utiliza proprietatea bazică excepțional de intensă a OH^- liberi.

După *metoda Jolly* [13], se realizează o suspensie de KOH în dimetilsulfoxid sau în dimetoxietan, sub agitare continuă. În acest mod o parte din KOH se dizolvă. Adăugîndu-se apoi un acid HA, acesta va fi deprotonat după reacția:

$$2(KOH)_s+HA \longrightarrow K^++A^-+(KOH\cdot H_2O)_s$$

În mediul de reacție există un echilibru între două faze solide. Ionii OH^- liberi dizolvați în solventul dipolar aprotonic captează protonii de la acidul HA și pun în libertate anionii acidului HA. Moleculele de apă ce se formează se alătură hidroxidului de potasiu solid, formînd un cristalohidrat solid.

Prin aceasta ele sînt îndepărtate din mediul de reacție și deci KOH are și rol de agent de uscare a sistemului. Pentru reacția de mai sus $pK=pK_a=31$. Corespunzător acesteia se pot deprotona acizi extrem de slabi cum este GeH_4 ($pK_a=25$) sau PH_3 ($pK_a=27$) care se vor transforma în produsele dorite. După această metodă se poate prepara ionul de ciclopentadienură $C_5H_5^-$ din ciclopentadienă C_5H_6. Ionul $C_5H_5^-$ este un intermediar valoros pentru sinteza ferocenului și a compușilor sandwich cu ciclopentadienă.

7.1.6. MECANISMUL TRANSFERULUI DE PROTON

Se cunoaște de mult timp faptul experimental că reacțiile cu transfer de protoni decurg cu o foarte mare viteză. Datele termodinamice stabilite pentru transferul de proton sînt următoarele:

$$H^++OH^- \longrightarrow H_2O \qquad k=1{,}4\cdot10^{11}\ l\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$$

$$H^++e^-_{aq} \longrightarrow H \qquad k=2{,}1\cdot10^{10}\ l\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$$
$$\Delta G^\circ=13{,}37\ kJ\cdot mol^{-1}.$$

Reamintim că transferul unui polaron la o moleculă de apă (v. 7.27) are constantele:

$$e^-_{aq}+H_2O \longrightarrow H+OH^- \qquad k=16\ l\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$$
$$\Delta G^\circ=35{,}10\ kJ\cdot mol^{-1}.$$

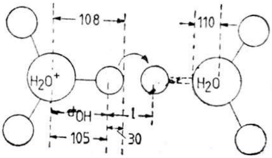
Din cele prezentate rezultă concluzia că *transferul de proton reprezintă cea mai rapidă reacție cunoscută,* ea desfășurîndu-se de 6 ori mai repede ca transferul de electron.

Atragem atenția asupra faptului că exemplele de transfer de proton prezentate reprezintă transferul la particule încărcate electric negativ.

Datele experimentale ale mobilităților ionice în soluții apoase atestă valori deosebit de mari pentru ionii de hidroniu și de oxidril. O comparație cu mobilitățile altor ioni este elocventă:

	H_3O^+	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Ag^+	$1/2Fe^{2+}$	$1/3Fe^{3+}$
λ_∞, 25°C	349,8	38,7	50,1	73,5	73,7	61,9	53,5	68,0
	OH^-	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	CN^-	$1/2CrO_4^{2-}$	$1/3PO_4^{3-}$
λ_∞, 25°C	197,6	55,4	76,3	78,1	77,0	82,0	83,0	92,8

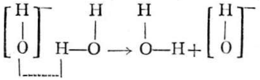
Ionul de hidroniu H_3O^+ are dimensiuni apropiate de ale ionului de sodiu, iar dimensiunile ionului oxidril OH^- sînt apropiate de cele ale ionului fluorură. Deoarece au sarcină și dimensiuni egale, acești ioni ar trebui să aibă și mobilități egale. Constatarea experimentală, că ionii H_3O^+ și OH^- au mobilități de 5—7 ori mai mari ca a celorlalți ioni, duce la concluzia că mecanismul transferului de sarcină prin soluții este diferit. O explicație ar constitui-o mecanismul următor:



Distanțe în pm

Protonul de la molecula apei din stînga se rupe în cîmp și se atașează moleculei vecine, din dreapta. În acest fel, protonul se deplasează cu 60—80 pm, în timp ce centrul sarcinii pozitive (socotind-o repartizată uniform în ionul de hidroniu) se deplasează cu 310 pm, adică cu peste 4—6 ori mai mult. Mecanismul acesta ar fi destul de apropiat cu transportul curentului prin intermediul electronilor liberi.

Pentru explicarea mobilității mari a ionului de oxidril se poate imagina un mecanism de transfer tot al unui proton, de data aceasta de la o moleculă de apă la un oxidril:



Diferența mobilităților ionului de hidroniu față de oxidril se poate explica prin barierele energetice pe care le are de învins protonul, și care sînt diferite, în cele două cazuri.

7.2. TRANSFER DE ELECTRONI. REACȚII DE OXIDO-REDUCERE

În reacțiile de oxido-reducere (redox) particula transferată este electronul. Pe suprafața Pămîntului, electronii liberi nu pot fi găsiți în concentrații apreciabile (măsurabile), de aceea o specie chimică va ceda electronul și altă specie îl va accepta. Reacțiile de oxido-reducere sînt întotdeauna reacții cuplate.

Teoria modernă definește *oxidarea* ca o cedare (donare) de electroni, *reducerea* fiind procesul ce se petrece cu acceptare de electroni. Noțiunea de *oxidant* se referă la specia care provoacă oxidarea. Rezultă că oxidanții vor capta foarte ușor electronii și în acest fel ei vor favoriza cedarea electronului de către o altă specie:

$$\begin{aligned}\text{Donor}-e^- &\rightleftharpoons \text{Acceptor}\\ \text{Reducător}-e^- &\rightleftharpoons \text{Oxidant}\end{aligned} \qquad (7.35)$$

Reducerea este procesul ce se petrece cu acceptare de electroni. Reducătorul este specia care provoacă reacția de reducere, adică acceptarea de electroni. Pentru a provoca acceptarea de electroni de către o altă specie, reducătorul trebuie să aibă proprietatea de a-i ceda ușor. O reacție de reducere se scrie:

$$\begin{aligned}\text{Acceptor}+e^- &\rightleftharpoons \text{Donor}\\ \text{Oxidant}+e^- &\rightleftharpoons \text{Reducător}\end{aligned} \qquad (7.36)$$

În tabelul 7.7. se prezintă oxidanții și reducătorii mai obișnuiți din chimia anorganică.

Deoarece reacțiile redox sînt întotdeauna cuplate, ecuația generală a procesului este:

$$Ox_1+Red_2 \rightleftharpoons Red_1+Ox_2. \qquad (7.37)$$

Ox_1 este oxidantul care acceptă electroni de la Red_2 și trece în specia conjugată Red_2. Agentul reducător Red_2 prin cedare de electroni se transformă în oxidantul său conjugat Ox_2. Exemple:

$$SO_2+Br_2+2H_2O \rightleftharpoons 2HBr+H_2SO_4.$$

În acest proces: $S^{4+}-2e^- \longrightarrow S^{6+}$ se oxidează (este reducător)

$Br_2^0+2e^- \longrightarrow 2Br^-$ se reduce (este oxidant)

În mod obișnuit se spune despre această reacție că bromul elementar în mediu apos oxidează dioxidul de sulf la acid sulfuric. Tot atît de corectă este și afirmația că în mediu apos dioxidul de sulf reduce bromul elementar la acid bromhidric (sau la ioni bromură).

Acidul cloric oxidează acidul sulfuros la acid sulfuric:

$$3H_2SO_3+HClO_3 \rightleftharpoons HCl+3H_2SO_4$$

3 | $S^{4+}-2e^- \longrightarrow S^{6+}$ se oxidează (este reducător)

1 | $Cl^{5+}+6e \longrightarrow Cl^-$ se reduce (este oxidant)

Oxidanți și reducători mai frecvent utilizați
(Toate procesele sînt scrise în sensul reacțiilor de reducere)

Oxidanți	
Oxigen:	$O_2+4e^-=2O^{2-}$
Apă oxigenată:	$H_2O_2+2e^-=H_2O+O^{2-}$
Clor sau brom:	$Cl_2+2e^-=2Cl^-$; $Br_2+2e^-=2Br^-$
Hipoclorit:	$ClO^-+2e^-=Cl^-+O^{2-}$
Trioxid de crom:	$CrO_3+3e^-=Cr^{3+}+3O^{2-}$
Dicromat de potasiu:	$K_2Cr_2O_7+6e^-=2K^++2Cr^{3+}+7O^{2-}$
sau:	$Cr_2O_7^{2-}+6e^-=2Cr^{3+}+7O^{2-}$
Permanganat de potasiu:	$KMnO_4+5e^-=K^++Mn^{2+}+4O^{2-}$
sau:	$MnO_4^-+5e^-=Mn^{2+}+4O^{2-}$
Acid azotic:	$HNO_3+3e^-=NO+H^++2O^{2-}$
sau:	$NO_3^-+3e^-=NO+2O^{2-}$
Acid sulfuric:	$H_2SO_4+2e^-=H_2SO_3+O^{2-}$
Oxid de argint:	$Ag_2O+2e^-=2Ag+O^{2-}$
Oxid de cupru:	$CuO+2e^-=Cu+O^{2-}$
Azotat de potasiu:	$KNO_3+2e^-=KNO_2+O^{2-}$
sau:	$NO_3^-+2e^-=NO_2^-+O^{2-}$
Clorat de potasiu:	$KClO_3+6e^-=KCl^-+3O^{2-}$
sau:	$ClO_3^-+6e^-=Cl^-+3O^{2-}$
Reducători	
Carbon:	$CO+2e^-=C+O^{2-}$
Oxid de carbon:	$CO_2+2e^-=CO+O^{2-}$
Hidrogen:	$2H^++2e^-=H_2$ sau $H_2O+2e^-=H_2+O^{2-}$
Metale:	$M=M^x+xe$, de exemplu $Fe^{2+}+2e^-=Fe$
Clorură stanoasă:	$SnCl_4+2e^-=SnCl_2+2Cl^-$ $Sn^{4+}+2e^-=Sn^{2+}$
Sulfat feros:	$Fe^{3+}+SO_4^{2-}+e^-=FeSO_4$ sau $Fe^{3+}+e^-=Fe^{2+}$
Acid oxalic:	$H_2O+2CO_2+2e^-=H_2C_2O_4+O^{2-}$
sau:	$2CO_2+2e^-=C_2O_4^{2-}$
Acidul formic:	$H_2O+CO_2+2e^-=HCOOH+O^{2-}$
Formaldehidă:	$HCOOH+2e^-=HCHO+O^{2-}$
Alcool:	$CH_3—CHO+H_2O+2e^-=CH_3—CH_2—OH+O^{2-}$
Hidroxilamină:	$N_2+3H_2O+2e^-=2NH_2OH+O^{2-}$
Hidrazină:	$N_2+2H_2O+4e^-=H_2N—NH_2+2O^{2-}$
Acid iodhidric:	$I_2+2H^++2e^-=2HI$ sau $I_2+2e^-=2I^-$
Hidrogen sulfurat:	$S+2H^++2e^-=H_2S$
sau:	$S+H_2O+2e^-=H_2S+O^{2-}$
Acid fosforos:	$H_3PO_4+2e^-=H_3PO_3+O^{2-}$
Hidrogen în stare născîndă:	$H^++e^-=H$ $H_2O+2e^-=2H+O^{2-}$

(În stînga proceselor elementare de transfer de electroni s-au scris cifrele care ajută la calculul coeficienților stoechiometrici).

Prin reducerea aluminotermică a pentaoxidului de divanadiu, se obține vanadiu metalic

$$3V_2O_5+10Al \longrightarrow 6V+5Al_2O_3$$

$$\begin{array}{c|ll} 3 & V^{5+}+5e \longrightarrow V^{\circ} & \text{se reduce (este oxidant)} \\ 5 & Al^{\circ}—3e^- \longrightarrow Al^{3+} & \text{se oxidează (este reducător)} \end{array}$$

În tabelul 7.8 sînt prezentate cîteva reacții de oxido-reducere caracteristice pentru chimia anorganică.

Tabelul 7.8

Reacții de oxidoreducere mai frecvent întîlnite în practică

Agent redox	Reacția	
H_2O	$H_2O+X_2=HXO+HX$ $2H_2O+2M=H_2+2MOH$ $2H_2O+M=H_2+M(OH)_2$	X=Cl, Br, I M=Na, K, Li M=Ca, Ba
O_2	$2M(OH)_2+1/2O_2+H_2O=2M(OH)_3$ $2Mn(OH)_2+1/2O_2+H_2O=2Mn(OH)_3$ $H_2S+O_2=2S+2H_2O$ $2HI+O_2=2I_2+2H_2O$ $4KI+O_2+2H_2SO_4=2I_2+2K_2SO_4+2H_2O$	M=Fe, Co
H_2O_2	$H_2O_2+SO_2=H_2SO_4$ $MnCl_2+H_2O_2+2KOH=H_2MnO_3+H_2O+2KCl$ $Pb(NO_3)_2+H_2O_2+2NaOH=PbO_2+2H_2O+2NaNO_3$ $3H_2O_2+2KMnO_4=2H_2O+3O_2+2MnO_2+2KOH$	
HNO_3	$8HNO_3+6KX=3X_2+2NO+6KNO_3+4H_2O$, $3M+8HNO_{3\,conc}=3M(NO_3)_2+2NO+4H_2O$, $Bi+4HNO_3=Bi(NO_3)_3+NO+2H_2O$ $3MS+8HNO_3=3M(NO_3)_2+2NO+3S+4H_2O$,	X=Cl, Br, I M=Cd, Zn, Pb, Co, Ni, Fe M=Cu, Cd, Pb, Fe, Zn, Mn
HNO_2	$2HNO_2+2HI=2NO+I_2+2H_2O$ $2HNO_2+H_2S=S+2NO+2H_2O$	
KNO_2	$5KNO_2+2KMnO_4+3H_2SO_4=5KNO_3+K_2SO_4+2MnSO_4+3H_2O$	
N_2H_4	$N_2H_4+2X_2=N_2+4HX$ $N_2H_4\cdot H_2SO_4+2KClO=N_2+2KCl+2H_2O+H_2SO_4$	$X=Br_2, I_2$

Cu cît un oxidant fixează mai ușor electronii, cu atît el este un oxidant mai puternic (prin antiteză, oxidanții slabi vor fixa electronii cu dificultate). Similar vom avea reducători puternici (care cedează ușor electroni) și reducători slabi (care cedează greu electroni). Într-un cuplu oxidant-reducător conjugat, cu cît oxidantul va fi mai puternic, cu atît reducătorul său conjugat va fi mai slab:

$$1/2F_2+e \longrightarrow F^-$$

fluorul este un oxidant foarte puternic, iar ionii fluorură sînt reducători foarte slabi. Similar

$$Li-e \longrightarrow Li^+.$$

Litiul metalic este reducător puternic în timp ce ionii de litiu Li^+ sînt oxidanți foarte slabi.

Modelul transferului de electron permite stabilirea oxidanților și a reducătorilor la combinațiile covalente cu ajutorul numerelor (formale) de oxidare. Prin *număr (formal) de oxidare* se înțelege acea sarcină pe care ar avea-o un atom dintr-o moleculă, dacă molecula ar fi constituită numai din ioni. Oxidarea este reprezentată deci prin creșterea numărului (formal) de oxidare, iar reducerea prin scăderea acestuia.

Noțiunea de proces redox furnizează informații precise asupra legăturii dintre reactanți și produși de reacție, în multe cazuri permite exprimări cantitative prin folosirea potențialelor redox standard, dar exprimările utilizate cum ar fi: creșterea numărului de oxidare, nu spun nimic în legătură cu mecanismul reacției. O reacție redox formulată astfel:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

este corectă, dar nu trebuie să conducă la concluzia eronată că pentru a se desfășura este necesar ca cele 14 particule de reactanți să vină în contact pentru a forma 10 particule de produși. Reacțiile redox se produc deci prin etape succesive, reacții elementare, una dintre acestea reprezentînd transferul de electron. Deoarece de multe ori procesele redox decurg cu viteză foarte mare, nu este întotdeauna de primă importanță cunoașterea mecanismului de reacție, în consecință se va scrie doar reacția globală.

7.2.1. POTENȚIALE REDOX STANDARD ȘI SENSUL REACȚIILOR DE OXIDOREDUCERE

Necesitatea de a aprecia cantitativ tăria unui oxidant sau a unui reducător conduce la utilizarea constantelor pentru echilibrul cu schimb de electroni

$$Red_1 \rightleftharpoons Ox_1 + e^- \qquad K' = \frac{[Ox_1][e^-]}{[Red_1]}$$

K' este o constantă absolută și cunoașterea ei presupune determinarea concentrației de electroni în soluție. Or măsurarea directă a unui curent de mărimea sarcinilor elementare nu se poate realiza practic. De aici necesitatea de a stabili un cuplu redox de referință, pentru obținerea de constante relative. Drept cuplu de referință se consideră hidrogenul (propus de *Nernst*)

$$Red_0 \rightleftharpoons Ox_0 + e^- \qquad K' = \frac{[Ox_0][e^-]}{[Red_0]} \tag{7.38}$$

$$1/2H_2 \rightleftharpoons H^+ + e^- \qquad K_0' = \frac{[H^+][e^-]}{[H_2]^{1/2}}$$

Constanta de echilibru pentru hidrogen K_0' se consideră egală cu unu pentru orice mediu și orice temperatură.

În acest mod se ajunge la un echilibru real

$$\mathrm{Red_1 + Ox_0 \rightleftharpoons Ox_1 + Red_0} \tag{7.39}$$

pentru care definim constanta de echilibru:

$$K = \frac{[\mathrm{Ox_1}][\mathrm{Red_0}]}{[\mathrm{Red_1}][\mathrm{Ox_0}]} = \frac{K_1'}{K_0'} \text{ și } pK = pK_1' - pK_0' \tag{7.40}$$

Constanta relativă K are acum o semnificație bine definită și devine măsurabilă experimental prin realizarea unei celule electrochimice alcătuită din două compartimente (sau semicelule) *1* și *2*, separate printr-un perete care lasă să treacă curentul electric dar împiedică amestecarea soluțiilor. Figura 7.26 redă pila *Daniel-Jacobi* constituită din Cu scufundat în soluție $Cu(NO_3)_2$ și Zn aflat în soluție $Zn(NO_3)_2$.

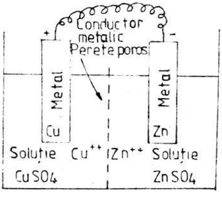


Fig. 7.26. Element galvanic *Daniel-Iacobi.*

O celulă electrochimică se reprezintă schematic

$$\mathrm{Zn} \mid \mathrm{Zn^{2+}} \parallel \mathrm{Cu^{2+}} \mid \mathrm{Cu}.$$

În prima semicelulă există zinc metalic în prezența soluției ce conține ioni de zinc. Se va stabili echilibrul

$$\mathrm{Zn} \rightleftharpoons \mathrm{Zn^{2+}} + 2e^-.$$

Cum tendința atomilor de zinc de a trece în soluție sub formă de ioni Zn^{2+} este foarte mare (deci de a pierde electroni) și cum procesul cu pierdere de electroni este o oxidare, electrodul de zinc va fi denumit *anod. Orice electrod la care se produc reacții de oxidare se numește anod* și respectiv *electrodul la care se produc reacții de reducere se numește catod.* În exemplul luat catodul celulei electrochimice va fi electrodul de cupru, deoarece pe el se produce reacția:

$$\mathrm{Cu^{2+}} + 2e \rightleftharpoons \mathrm{Cu}.$$

Această reacție va fi provocată de trecerea electronilor rămași pe electrodul de zinc printr-un conductor electric, pe electrodul de cupru. (Se poate remarca și faptul că trecerea reală a electronilor (negativi) de la anod (zinc) la catod (cupru) concordă cu sensul convențional al curentului stabilit ca un curent *pozitiv* de la catod la anod și el concordă și cu determinările experimentale).

În urma producerii reacțiilor chimice de oxidare anodică și de reducere catodică, un flux de electroni va trece prin conductorul exterior și se va obține un curent electric măsurabil cu un galvanometru. Luînd acum un electrod format dintr-un metal oarecare și realizîndu-se o celulă cu un electrod de hidrogen (electrod de referință) se va stabili caracterul oxidant sau reducător al metalului, comparativ cu cel al hidrogenului, deci după relația (7.38). Valoarea forței electromotoare a celulei

astfel formate, reprezintă tocmai potențialul de electrod al metalului și se notează cu E°. Metalele care vor avea caracter reducător mai puternic decît hidrogenul vor ceda electroni ionului de hidrogen, trecîndu-l pe acesta din ion în atom $H^+ + e^- \longrightarrow 1/2H$, $H + H \longrightarrow H_2$. Dimpotrivă, metalele mai puțin reducătoare captează ele electronii de la atomii de hidrogen și vor trece sub formă atomică $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$, obligînd hidrogenul să piardă electronii $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2H^+ + 2e^-$.

În concordanță cu circulația electronilor în celulele electrochimice, se notează procesul realizat, întotdeauna în *sensul reacției de reducere* și *în acest caz metalele mai reducătoare ca hidrogenul au potențialele de electrod negative*, iar celelalte metale, mai puțin reducătoare ca hidrogenul, vor avea potențialele de electrod pozitive.

Ordonînd valorile obținute de la cele negative la cele mai pozitive, se realizează o serie de potențiale redox standard, în stînga fiind metalele puternic reducătoare Li, Na, K, Ca, Zn, iar în dreapta metalele nobile Cu, Ag, Au (tabelul 7.9).

Tabelul 7.9

Potențiale normale (standard) pentru cîteva cupluri redox (25°C)

Cuplul redox	E° [V]
K^+/K	—2,92
Ca^{2+}/Ca	—2,87
Na^+/Na	—2,52
Mg^{2+}/Mg	—2,37
$H^-/2H_2$	—2,25
Mn^{2+}/Mn	—1,18
Zn^{2+}/Zn	—0,76
Cr^{3+}/Cr	—0,74
Fe^{2+}/Fe	—0,44
V^{3+}/V^{2+}	—0,23
Sn^{2+}/Sn	—0,136
Pb^{2+}/Pb	—0,126
H^+/H_2	0,00
Cu^{2+}/Cu^+	+0,16
$[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36
MnO_4^-/MnO_4^{2-}	+0,54
$I_2/2I^-$	+0,62
$Br_2/2Br^-$	+1,07
O_2/O^{2-}	+1,23
$Cl_2/2Cl^-$	+1,41
Pb^{4+}/Pb^{2+}	+1,75
Ag^{2+}/Ag	+1,98
$F_2/2F^-$	+2,89

Cu ajutorul potențialelor redox standard se poate prevedea sensul reacțiilor și afirma, de exemplu, că vanadiul IV va oxida titanul III (în condiții stadard):

$$Ti^{3+} + H_2O \longrightarrow TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \qquad E^\circ = +0{,}1\ V$$
$$V^{3+} + H_2O \longrightarrow VO^{2+} + 2H^+ + e^- \qquad E^\circ = +0{,}361\ V$$

De remarcat că prin modificarea condițiilor standard se pot obține alte sensuri ale aceleiași reacții.

Pentru a ști dacă în realitate o reacție redox se desfășoară sau nu în sensul prevăzut de potențialele redox standard, trebuie ținut seama de încă două fapte: una este *cinetica reacției*, asta înseamnă, dacă viteza de reacție nu este prea mică pentru a fi observată practic (cum este cazul ionilor de peroxodisulfat $S_2O_8^{2-}$ care deși au $E^\circ > 2$ V manifestă viteză extrem de mică de oxidare și prin aceasta nu reacționează decît în prezența unor catalizatori, a ionilor Ag^+ de exemplu) și al doilea factor ar fi *produșii de reacție*. Produșii de reacție nu sînt întotdeauna aceeași cu cei prezentați în semireacțiile din tabele. Spre exemplu

cuplurile Tl^{3+}/Tl^{+} are $E^{\circ}=1,25$ V, iar MnO_4^-/Mn^{2+}, $E^{\circ}=1,51$ V. După aceste valori ionul permanganat va oxida ionii monovalenți de taliu trecîndu-i în Tl^{3+}, el reducîndu-se la Mn^{2+}. Dar în această reacție mai poate apare MnO_2 care nu disproporționează, fiind stabil. Cuplul MnO_2/Mn^{2+} are $E^{\circ}=1,23$ V și deci MnO_2 nu poate oxida Tl^{+}. În acest caz produșii de reacție nu vor fi Tl^{3+} și Mn^{2+} ci Tl^{3+} și MnO_2.

Într-o reacție de oxidoreducere produsă între două cupluri, interesează care din ele va fi oxidantul și care reducătorul:

$$Red_1 + Ox_2 \rightleftharpoons Ox_1 + Red_2. \qquad (7.41)$$

Comparînd potențialele de electrod ale celor două cupluri, se stabilește:

cuplul cu E° mai pozitiv va fi oxidantul, deci cuplul cu E° mai pozitiv va accepta electronii de la cuplul E° mai puțin pozitiv

$$E^{0}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 \text{ V și } E^{0}_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34 \qquad (7.42)$$

$$Cu^{2+} + Zn^{\circ} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^{\circ}$$

valorile E° corespund cu valorile entalpiei libere ΔG° pentru reacțiile chimice

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF}$$

Potențialele standard E° reprezintă cuantumul de lucru mecanic pentru fiecare electron transferat și pe baza principiului I al termodinamicii ele sînt aditive.

Determinarea potențialului se efectuează întotdeauna în soluție de electrolit de concentrație 1 normal (de fapt 1 activ). La o concentrație mai mare sau mai mică forța redox se modifică. Calculul E° în aceste condiții se efectuează cu *relația lui Nernst* (1889):

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a \text{ sau obișnuit } E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln c$$

în care:

E este potențialul de electrod (în volți);
E° — potențialul normal (standard) de electrod cînd concentrația ionilor din soluție este egală cu 1 n;
a — activitatea, iar c — concentrația ionilor metalici în soluție;
R — constanta generală a gazelor ($R=8,316$ volți coulombi);
F — constanta lui *Faraday* ($F=96\,494$ coulombi);
T — temperatura absolută a electrolitului, în Kelvini;
n — valența ionului metalic.

Relația lui *Nernst* arată că potențialul standard E° variază liniar cu ln c și cu T. Înlocuind constantele: $R=8,316$, $T=273+25=298$, $F=96\,500$ și trecînd de la logaritmi naturali la logaritmi zecimali se obține

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg c.$$

Potențialul zincului într-o soluție 0,001 n va fi:

$$E=-0,76+\frac{0,059}{2}\lg 10^{-3}=-0,76+\frac{0,059}{2}(-3)=-0,85\ \text{V}.$$

În prezența simultană în aceeași soluție atît a oxidantului cît și a reducătorului din același cuplu redox

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}+e^{-} \tag{7.43}$$

rolul fazei conducătoare de curent îl poate lua un electrod inert față de soluție, care poate fi confecționat din platină, aur, paladiu. Electrodul inert va fi acela care va căpăta un potențial în funcție de sensul echilibrului (7.43). Potențialul acesta se numește *potențial redox standard*, atunci cînd concentrația celor două specii este de 1 normal. Pentru o concentrație diferită de 1 n se calculează E cu ajutorul relației lui *Nernst* (care a constatat o dependență liniară a lui E de $\ln\frac{[Ox]}{[Red]}$:

$$E=E^{\circ}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{[Ox]}{[Red]}$$

sau trecînd la logaritmi zecimali și introducînd constantele, se obține

$$E=E^{\circ}+\frac{0,059}{n}\lg\frac{[Ox]}{[Red]} \tag{7.44}$$

(și în acest caz dependența lui E este de activitatea speciilor în soluție și nu de concentrația lor, dar pentru aplicații curente eroarea este mică). Pentru calcule rapide, se apreciază $RT/nF \ln 10=59$ mV. Deci cînd $n=1$, la o modificare a concentrației speciilor cu factorul 10 (de la 10^2 la 10^3), E variază cu 59 mV. Pentru $n=2$, E se modifică cu 24,5 mV. Atingerea echilibrului într-o reacție redox cum ar fi:

$$Cu^{2+}+Zn \rightleftharpoons Zn^{2+}+Cu$$

se exprimă prin încetarea funcționării pilei (tensiunea electromotoare devine zero) și în acest caz:

$$E^{\circ}=\frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{c_{Zn^{2+}}}{c_{Cu^{2+}}}\right)$$

Din potențialele redox standard E° se pot calcula rapoartele $\frac{[Ox]}{[Red]}$ la echilibru. Similar pentru echilibre chimice este valabilă relația $\Delta G^{\circ}=-RT\ln K$.

7.2.2. DISPROPORȚIONARE, SINPROPORȚIONARE, AMFOTERIE REDOX

Analogia dintre reacțiile redox și cele acid-bază și respectiv de complecși este posibilă și în privința substanțelor amfotere.

Termenul *disproporționare* se referă la un caz particular de reacție redox. El definește trecerea unui element dintr-o treaptă medie de oxi-

dare, într-una superioară şi alta inferioară. Elementul se oxidează şi se reduce singur, în acelaşi timp, şi se defineşte ca fiind *amfoter redox*. Spre exemplu iodul molecular în reacţia cu NaOH disproporţionează în iodură şi hipoiodit; la rîndul său hipoioditul disproporţionează în iodură şi iodat (v. şi cap. Halogeni):

	$I_2 + 2OH^- \rightleftharpoons I^- + IO^- + H_2O$	$3IO^- \rightleftharpoons 2I^- + IO_3^-$
Stare de oxidare	0 —1 +1	+1 —1 +5

Reacţia de la dreapta la stînga, cea dintre iodură şi iodat cu formarea hipoioditului, se numeşte *reacţie de sinproporţionare* sau de *coproporţionare*.

Există reacţii *simetrice* de sinproporţionare

$$\underset{-3\ \ +5}{NH_4NO_2} \xrightarrow{\text{energie}} \underset{\pm 0}{N_2} + 2H_2O$$

şi *nesimetrice*:

$$\underset{-3\ \ +5}{NH_4NO_3} \xrightarrow{\text{energie}} \underset{+1}{N_2O} + 2H_2O$$

Ca orice reacţie şi echilibrele de disproporţionare vor fi caracterizate printr-o constantă de echilibru şi sensul lor poate fi dedus din valorile potenţialelor redox standard şi cu ajutorul relaţiei lui *Nernst*.

Disproporţionarea şi sinproporţionarea reprezintă procese frecvent întîlnite în chimia anorganică la halogeni şi la oxocompuşii acestora ca şi la metalele tranziţionale. Ionii de Cu^+ disproporţionează în soluţie apoasă trecînd în cupru metalic şi Cu^{2+}. La rîndul său un sistem format din Cu şi Cu^{2+} va sinproporţiona în prezenţa ionilor Cl^- formînd ionul diclorocuprat (I):

$$Cu_{(s)} + Cu^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons 2[CuCl_2]^-$$

7.2.3. ECHILIBRE REDOX

La o ecuaţie de oxido-reducere participă întotdeauna două cupluri redox. Fiecare dintre acestea cedează sau acceptă electroni, conform proprietăţilor lor specifice, pînă se atinge un echilibru dinamic caracterizat prin aceea că cele două potenţiale devin egale

$$E_1 = E_2.$$

Constanta de echilibru redox poate fi calculată cu ajutorul potenţialelor redox standard. Pentru reacţia

$$Fe_{(s)} + Sb^{3+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Sb_{(s)} \tag{7.45}$$

constanta de echilibru va fi $K = C_{Fe^{3+}}/C_{Sb^{3+}}$.

Potenţialul fierului E_{Fe} scade în timpul reacţiei, în timp ce potenţialul $E_{Fe^{3+}}$ creşte. În celălalt cuplu $E_{Sb^{3+}}$ scade, iar E_{Sb} creşte. Potenţia-

lele redox standard ale fiecărui cuplu variază înspre starea de echilibru:

$$E_{Fe}^0 = E_{Fe}^0 + \frac{0,059}{3} \log C_{Fe^{3+}} \quad \text{(creştere)}$$

$$E_{Sb} = E_{Sb}^0 + \frac{0,059}{3} \log C_{Sb^{3+}} \quad \text{(scădere)} \tag{7.47}$$

De unde la echilibru $E_{Fe}=E_{Sb}$. Scăzînd ecuaţiile de mai sus:

$$E_{Fe}^0 - E_{Sb}^0 = \frac{0,059}{3} \log \frac{C_{Sb^{3+}}}{C_{Fe^{3+}}}$$

Dar $\log \frac{C_{Sb^{3+}}}{C_{Fe^{3+}}} = -\log K$, şi cu aceasta:

$$\log K = \frac{3(E_{Fe}^0 - E_{Sb}^0)}{0,059} = \frac{3(-0,036-0,152)}{0,059} \approx -10.$$

Constanta reacţiei redox va fi deci $K=10^{10}$.

7.2.4. SISTEME TAMPON REDOX

Calculul potenţialului redox după relaţia lui *Nernst*

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

arată că la o concentraţie a oxidantului apropiată de a reducătorului, potenţialul soluţiei este hotărît de valoarea potenţialului redox standard, E°. La valori diferite mult de unitate ale raportului [Ox]/[Red] termenul logaritmic intervine predominant (variază teoretic de la $-\infty$ la $+\infty$).

Reprezentînd grafic E funcţie de raportul [Ox] şi [Red] se obţine diagrama din figura 7.27.

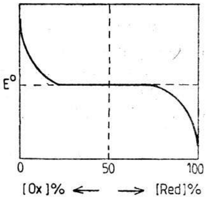


Fig. 7.27. Variaţia potenţialului redox funcţie de raportul speciilor [Ox]/[Red].

Se constată că la valori apropiate ale concentraţiilor [Ox] şi [Red], potenţialul rămîne aproape constant şi în jurul valorii E°. Or aceasta este definiţia unui sistem tampon redox. Rezultă că se pot prepara soluţii care să se opună la acţiunea reducătorilor sau a oxidanţilor străini introduşi în sistem.

Exemplu. Fie o soluţie tampon redox formată din Fe^{3+} şi Fe^{2+} în cantităţi egale [Ox]=[Red]=0,1 m, E°=0,78 V. Introducînd în soluţie un reducător energic în concentraţie de 0,01 m aceasta va reduce Fe^{3+} scăzîndu-i concentraţia şi-l va trece în Fe^{2+}. Concentraţiile obţinute după reacţie vor fi

$$[Fe^{3+}]=0,1-0,01=0,09; \; [Fe^{2+}]=0,1+0,01=0,11 \text{ m}.$$

Introducînd aceste valori în relația *Nernst*, se obține

$$E=E^{\circ}+\frac{0,059}{n}\lg\frac{[Ox]}{[Red]}=0,78+\frac{0,059}{1}\lg\frac{0,09}{11}=0,77\ \text{V}.$$

Același proces realizat prin introducerea unui oxidant puternic, care va oxida Fe^{2+} la Fe^{3+}, conduce la:

$$E=E^{\circ}+\frac{0,059}{n}\lg\frac{[Ox]}{[Red]}=0,78+\frac{0,059}{1}\lg\frac{0,11}{0,09}=0,79\ \text{V}.$$

Deși s-au introdus oxidanți sau reducători energici în cantitatea de 10% față de cea inițială, valoarea potențialului redox a soluției s-a modificat doar cu 0,01 V.

Soluțiile tampon redox sînt larg utilizate în metodele de analiză chimică în aceeași manieră în care se folosesc soluții tampon de *p*H.

7.2.5. SOLVENTUL ȘI FORȚA REACȚIILOR REDOX [14]

Un cation metalic este cu atît mai instabil cu cît sarcina sa pozitivă este mai mare și dimensiunile sale mai mici. El este un acid *Lewis* și instabilitatea sa se manifestă în tendința pe care o are de a-și reface populația de electroni jucînd rol de acceptor. Tot această tendință spre atragerea electronilor îl califică și drept un oxidant, cu atît mai energic cu cît este un acid *Lewis* mai puternic. Datorită acestui fapt cationii atrag puternic moleculele solvenților donori, solvatîndu-se

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \text{ sau } [Co(DMSO)_6]^{2+},\ [Al(H_2O)_6]^{3+} \text{ etc.}$$

Stabilizarea prin complexare se întîlnește și la anioni, în mai mică măsură, și ea se concretizează în formarea ionilor Cl_3^-, Br_3^- sau I_3^- sau anioni micști: $ClBr_2^-$, BrI_2^-.

Atrăgînd anioni sau molecule donoare, cationii își micșorează sarcina pozitivă efectivă și în stare solvatată devin oxidanți mai slabi comparativ cu starea nesolvatată.

Aceste concluzii apar cu claritate dacă se compară potențialele de ionizare ale metalelor alcaline, stabilite în fază gazoasă și care cresc progresiv de la cesiu la litiu, cu potențialele redox stabilite pentru ionii în stare hidratată.

Potențialele E° prezintă valori aproximativ egale pentru K^+, Rb^+, Cs^+ și mai puțin negative ca la Li^+; deci cationul de litiu în loc să rămînă cel mai puternic oxidant, el este întrecut acum în această proprietate de ceilalți cationi alcalini (tabelul 7.10). Explicația rezidă în solvatarea mai puternică a Li^+, deci scăderea mai puternică a forței de atracție a electronilor către cationul de litiu solvatat. La fel constatăm că ionii K^+, Rb^+, Cs^+ au potențiale redox E° egale deși potențialele de ionizare I sînt inegale. Diferența de solvatare ilustrată prin ΔH_h explică egalizarea forței oxidante a acestor cationi. Similar se constată și la variația E° în soluții acide și bazice (tabelul 7.11); în soluții bazice din cauza ionilor OH^- donori mai tari, potențialele redox devin mai negative la

Tabelul 7.10

Constante ale cationilor metalelor alcaline ($\Delta H_{hidratare}$ și $E°$) corelate cu potențialele de ionizare ale atomilor corespunzători (I)

Cationi	$\Delta H_{hidratare}$ [kJ·mol⁻¹]	I [eV]	$E°$ [V]
Li^+	506	5,39	—3,04
Na^+	394	5,138	—2,71
K^+	315	4,339	—2,92
Rb^+	286	4,176	—2,92
Cs^+	257	3,893	—2,92

Tabelul 7.11

Potențiale normale (standard) în soluție acidă și bazică

Sistem	$E°$ [V]	
	Sol. acidă	Sol. bazică
$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	—3,05	—3,05
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	—2,93	—2,93
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	—2,37	—2,69
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	—1,66	—2,35
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	—1,19	—1,55
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	—0,76	—1,22
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	—0,41	—0,89
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	—0,23	—0,72
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	—0,13	—0,54
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,34	—0,22
$Ag^{2+} + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0,80	+0,34
$Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd$	+0,99	+0,07
$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	+1,50	+0,70

cationi metalici acum mai stabilizați, comparativ cu situația lor din apa neutră sau în mediu acid.

Reducerea unui cation se realizează deci mai ușor în mediu alcalin ca în cel acid. Situația este inversă la anionii oxigenați care sînt oxidanți mai tari în mediu acid.

Nu se cunosc prea multe date în legătură cu variația potențialelor redox în solvenți neapoși, deoarece studiile întîmpină dificultăți legate de electrozii ce nu funcționează reversibil și de influența potențialelor de difuziune ce apar în pilele construite în vederea determinării $E°$.

Interesante sînt studiile referitoare la deplasarea potențialelor de semiundă în procesul de reducere polarografică. În acest domeniu influența solvenților neapoși se concretizează prin deplasarea potențialelor de semiundă spre valori mai negative în solvenți cu caracter donor. La reducerea polarografică a cationilor, potențialul de semiundă este cu atît

mai negativ cu cît donicitatea solventului este mai mare. Trasarea unor curbe $E_{1/2}=f(DN)$ conduce la datele prezentate în figura 7.28. Constatăm că deplasarea $E_{1/2}$ spre valori mai negative este cu atît mai mare, cu cît DN al solventului este mai mare, iar cea mai puternică deplasare o prezintă Li^+ el fiind cel mai solvatat. În figura 7.29 prezentăm

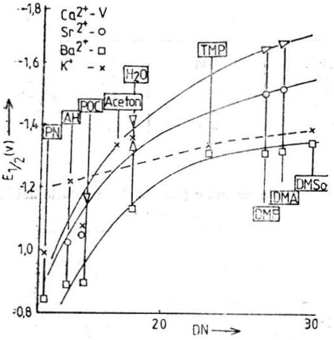


Fig. 7.28. Curba $E_{1/2}=f(DN)$ pentru ionii metalelor alcalino-teroase.

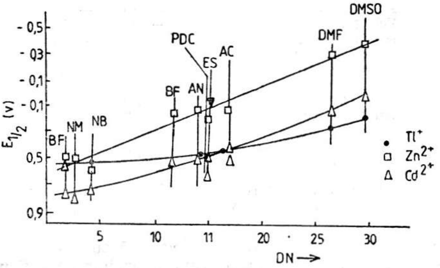


Fig. 7.29. Curbe potențial semiundă în funcție de donicitate, pentru Tl, Zn, Cd.

$E_{1/2}=f(DN)$ la ionii metalelor alcalino-teroase. Deplasarea $E_{1/2}$ spre valori mai negative este mai pregnantă în solvenți cu donicitate mică la cationii metalelor alcaline, ceea ce reprezintă o deosebire față de cei ai metalelor alcalino-teroase cu cationi mai puternic salvatați asemănă-

tori Li^+. Mai mult, în solvenţi cu DN mai mare ca 20—25 cum ar fi DMF, DMA sau DMSO, ionii de potasiu pot fi reduşi polarografic de către stronţiu

$$Sr + 2K^+ \longrightarrow Sr^{2+} + 2K$$

proces imposibil în solvenţi cu DN 18 unde K^+ este un reducător mai puternic.

Aprecierea potenţialelor de semiundă $E_{1/2}$ al unui ion într-un solvent cu DN cunoscut este realizabilă din curbele $E_{1/2} = f(\text{DN})$ doar atunci cînd nu intervin şi alte procese. Astfel, la formarea de chelaţi între Mn^{2+}, Co^{2+}, sau Tl^{3+} cu trimetilfosfatul, deplasările $E_{1/2}$ spre valori negative sînt mai mari ca cele aşteptate pe baza donicităţii acestui solvent.

La fel efectele sterice puternice care determină o stabilitate mai redusă a complexului de solvatare cum ar fi HMPT, chiar dacă donicitatea solventului este mare.

Reamintim că dependenţa $E_{1/2}$ de DN nu este liniară deoarece valoarea $E_{1/2}$ este proporţională cu variaţia entalpiei libere ΔG, în timp ce DN sînt proporţionale cu variaţia entalpiei ΔH. Se obţin drepte atunci cînd variaţia de entropie este constantă şi deci cînd $\Delta G = \Delta H$.

7.2.6. DIAGRAME LOGARITMICE ALE VARIABILEI PRINCIPALE ÎN ECHILIBRE REDOX

Reprezentarea grafică a echilibrelor de oxido-reducere se efectuează după aceleaşi criterii şi metode expuse la echilibrele acid-bază. Variabila principală în reacţiile redox este potenţialul redox, calculat cu relaţia lui *Nernst* pe baza datelor experimentale ale potenţialelor standard E°.

De remarcat că, deşi valorile E sînt foarte precise şi relativ uşor de determinat în laborator, diagramele echilibrelor de oxido-reducere sînt mai puţin utile practic din cauza faptului că ele prezintă doar condiţiile termodinamice de echilibru. Or, la reacţii redox, factorii cinetici au o importanţă extrem de mare, iar diagramele nu cuprind viteza cu care procesele se desfăşoară. În cazul reacţiilor acid-bază aspectul cinetic nu are importanţă, reacţiile petrecîndu-se toate cu viteze foarte mari.

În diagramele prezentate nu se vor utiliza activităţile ci concentraţiile speciilor, pentru o mai uşoară generalizare.

În general, diagramele prezentate în literatură redau dependenţa E° sau E de o variabilă. Pentru a păstra unitatea tratării tuturor echilibrelor cu transfer de particulă, se va folosi pE în loc de E deci $pE = -\log[e]$ notaţie introdusă la reacţii redox de Jörgensen şi care permite să se considere electronul ca un component al sistemului şi deci semireacţia cu transfer de electroni

$$a\text{Ox} + ne^- \rightleftharpoons b\,\text{Red}$$

va avea constanta de echilibru K:

$$K = \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a [e^-]^a}$$

Între constanta echilibrului de mai sus și potențialul normal E° există relația:

$$E^\circ=\frac{RT}{nF}\ln K$$

pe care o putem substitui în ecuația lui *Nernst*:

$$E=\frac{RT}{nF}\ln\frac{[Red]^b}{[Ox]^a[e^-]^n}n+\frac{RT}{nF}\ln\frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

de unde

$$E=-\frac{RT}{F}\ln[e^-]=-\frac{RT}{F}2{,}3\log[e^-] \tag{7.48}$$

Relația (7.48) este o formă a ecuației lui *Nernst*, comodă pentru a trata semireacțiile redox. Plecînd de la definiția pE și înlocuind constantele se obține relația:

$$pE=-\log[e^-]=\frac{F}{RT\cdot 2{,}3}E=\frac{E}{0{,}059} \tag{7.49}$$

relație valabilă pentru 25° și E exprimat în volți. La fel ca pH-ul și pE este un număr. Cînd pE este pozitiv și mare soluția este mai oxidantă deci cu o slabă activitate electronică, la fel cu pH-ul mare care indică o slabă activitate protonică. Divizînd ambii membri ai ecuației lui *Nernst* prin $RT\ln 10/F$ rezultă:

$$\frac{FE}{RT\ln 10}=\frac{FE^\circ}{RT\ln 10}+\frac{1}{n}\log\frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

Ținînd seama și de relația (7.49) se obține:

$$pE=pE^\circ+\frac{1}{n}\log\frac{[Ox]^a}{[Red]^b} \tag{7.50}$$

Ecuația (7.50) este analogă relației *Henderson* din echilibrele acid-bază: $pH=pK+\log\frac{[A^-]}{[HA]}$. În echilibrele redox variabila principală este deci potențialul.

Se vor expune diagrame reprezentîndu-se grafic $\log C_i=f(pE)$.

Diagrama $\log C_i/pE$. Reprezentînd în abscisă $pE=E/0{,}059$ după ecuația (7.49) și ținînd seama de relația (7.51), pentru speciile ferului se va obține diagrama din figura 7.30.

$$Fe^{3+}+e^-\rightleftharpoons Fe^{2+}\quad E_3^0=+0{,}771\ V\qquad pE_3^0=\frac{E_3^0}{0{,}059}$$

$$Fe^{2+}+2e^-\rightleftharpoons Fe^\circ\quad E_2^0=-0{,}440\ V\qquad pE_2^0=E_2^0/0{,}059$$

$$\left.\begin{aligned}pE&=pE_3^0+\log[Fe^{3+}]-\log[Fe^{2+}]\\ pE&=pE_2^0+\frac{1}{2}\log[Fe^{2+}]\end{aligned}\right. \tag{7.51}$$

deoarece concentrația Fe° este egală cu unitatea.

În diagramă se stabilește punctul sistemului pentru

$$\log [Fe^{3+}] = \log [Fe^{2+}] \text{ și } \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 10^{pE - pE_3^0}$$

Bilanțul maselor este

$$[Fe^{3+}] + [Fe^{2+}] = C = 0{,}1 \text{ m}$$

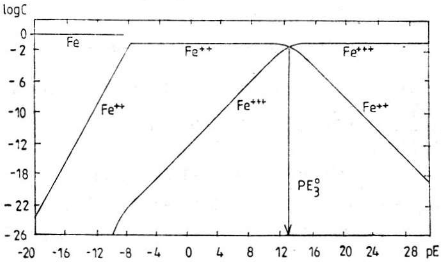


Fig. 2.30. Diagrama redox a ferului. Concentrația speciilor în soluție este de 0,1 m.

de unde

$$[Fe^{2+}] \cdot 10^{pE - pE_3^0} + [Fe^{2+}] = C$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{C}{1 + 10^{pE - pE_3^0}} \tag{7.52}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{C \cdot 10^{pE - pE_3^0}}{1 + 10^{pE - pE_3^0}} \tag{7.53}$$

Cu ajutorul ecuațiilor (7.52) și (7.53) se trasează diagrama prezentată în figura 7.31 dar care cuprinde și unele simplificări. Numitorul ecua-

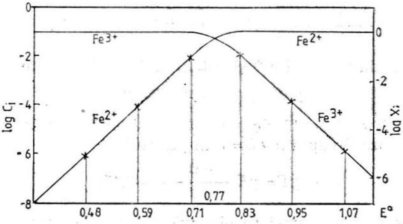


Fig. 7.31. Diagrama logaritmică a sistemului de Fe^{3+}/Fe^{2+} 0,1 m.

țiilor (7.52) și (7.53) se poate modifica atunci cînd $10^{pE-pE_3^0} \geqslant 10^2$, neglijîndu-se unu și în acest caz $pE - pE_3^0 \geqslant 2$; $pE \geqslant pE_0^3 + 2$. Apoi se poate neglija termenul exponențial cînd $10^{pE-pE_3^0} \leqslant 10^{-2}$ și deci $pE - pE_0^3 \leqslant -2$; $pE \leqslant pE_3^0 \leqslant -2$.

Logaritmînd ecuațiile (7.52) și (7.53) și ținînd seama de simplificările menționate rezultă următoarele zone din diagramă:

a) pentru zona $pE \geqslant pE_3^0 + 2$:

$$\log [Fe^{2+}] = \log \frac{C}{10^{pE-pE_3^0}} = \log C + pE^\circ - pE$$

care furnizează o dreaptă de pantă —1 și cu ordonata la origine $\log C + pE^\circ \cdot \log [Fe^{2+}] = \log C$
deci o orizontală cu ordonata la origine $\log [Fe^{3+}] = -1$

b) zona $pE \leqslant pE_2^0 - 2$:

$$\log [Fe^{2+}] = \log C = -1 \text{ (orizontală)}$$

$$\log [Fe^{3+}] = \log C \cdot 10^{pE-pE_3^0} = \log C - pE_3^0 + pE \text{ (pantă+1)}$$

c) în punctul sistemului $pE = pE_3^0$ se obține din (7.52) și (7.53)

$$\log [Fe^{2+}] = \log [Fe^{3+}] = \log \frac{C}{2} = \log C - 0{,}3.$$

Se consideră relația care redă valorile concentrațiilor Fe^{2+} în echilibru cu ferul metal

$$pE = pE_2^0 + \frac{1}{2} \log [Fe^{2+}] \tag{7.54}$$

Concentrația ferului metalic se prezintă ca o linie orizontală (în partea stîngă a diagramei) în timp ce $[Fe^{2+}]$ atinge valori maxime 0,1 m în care după (7.53)

$$2pE = 2pE_2^0 + \log 10^{-1}$$

$$pE = pE_2^0 - \frac{1}{2}$$

$$pE = \frac{-0{,}440}{0{,}059} - \frac{1}{2} = -7{,}95 \text{ punctul sistemului } Fe^{2+}/Fe^\circ.$$

Concentrația ferului Fe^{2+} și potențialul sînt în relație

$$\log [Fe^{2+}] = -2pE_2^0 + 2pE$$

care furnizează o dreaptă de pantă +2 și ordonata la origine $-2pE_2^0$ care interceptează dreapta $\log C = 0$ în punctul

$$pE = pE_2^0 \frac{-0{,}440}{0{,}059} = -7{,}45.$$

Din trasarea diagramei se observă că pantele dreptelor depind exclusiv de numărul n de electroni care se transferă de la o specie la alta. Astfel linia l din stînga are pantă +2 pentru că redă echilibrul Fe^{2+}/Fe°

în care se transferă doi electroni, în timp ce linia din partea dreaptă are panta —1 deoarece se referă la echilibrul Fe^{3+}/Fe^{2+} în care se schimbă doar un electron.

Cu excepția zonei din jurul punctului sistemului în diagramă apar zone mari de pE în care predomină o singură specie. Astfel, pînă la $pE = -8$ predomină ferul metalic; de la $pE = -8$ la $pE = 12$ predomină Fe^{2+}, iar la $pE > 12$ doar speciile Fe^{3+} mai sînt stabile și prezente în soluție. În soluție apoasă sărurile de fer II vor fi stabile doar la potențiale cuprinse între $pE = -8$ ($E = -0{,}472$ V) și $pE = 12$ ($E = +0{,}71$ V).

7.2.7. MECANISME ALE REACȚIILOR DE OXIDO-REDUCERE

Transferul de electron de la o specie la alta, în soluții apoase, va fi influențat de configurația speciilor, de liganzii existenți sau/și de moleculele de solvatare. După cercetările efectuate, două mecanisme de transfer sînt unanim acceptate: *mecanismul prin sfera exterioară* și *prin sfera interioară* sau prin *punți de ligand*.

Aceste mecanisme au fost cercetate la combinații complexe dar, cum ionii metalici în soluție apoasă sînt invariabil complexați, ele au aplicabilitate generală.

În mecanismul prin sferă exterioară, fiecare complex păstrează învelișul său exterior complet și electronul trebuie să treacă prin ambele învelișuri. Modul acesta de a privi transferul este desigur formal căci nu se poate constata dacă unul și același electron de la un metal a trecut la alt metal.

Mecanismul prin sferă interioară are drept caracteristic faptul că între cei doi atomi de metal se interpune un ligand care aparține — cel puțin temporar — ambelor metale, deci într-un moment ligandul se găsește în sfera de coordinare a ambelor metale.

În afara acestor două mecanisme există cercetări care pledează pentru o trecere a electronului prin soluție sub forma electronului hidratat denumit *polaron* și pentru formarea de radicali ca produși intermediari.

Polaronul. De peste 20 ani este acceptată ideea că electronul în soluție este sub formă solvatată respectiv hidratată e^-_{aq}. Se apreciază că metalele alcaline dizolvate în amoniac lichid, în metilamină sau în alcool, la temperaturi scăzute posedă o culoare albastră datorită polaronilor. Dacă se iradiază gheața cu radiații energice sau X, soluțiile obținute arată un spectru de absorbție identic cu cel obținut de la soluția de metal alcalin în amoniac lichid. Prin acțiunea radiațiilor se smulge un electron de la o moleculă de apă, electron ce este imediat hidratat. Durata de viață a unui polaron este de 10 pînă la $20 \cdot 10^{-6}$ secunde. El reacționează din nou cu apa:

$$e^-_{aq} + H_2O \rightleftharpoons H + OH^- \qquad \Delta G° = +8{,}4\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ sau } +35{,}10\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$k = 16\ \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

Se acceptă că radioliza multor substanțe decurge prin transfer de polaron.

Stabilitatea și durata existenței unui polaron depinde de solvent. În amoniac lichid polaronul este mai stabil ca în apă și aceasta datorită faptului că dispariția polaronului printr-o reacție de tip:

$$e^-_{(NH_3)} + NH_4^+ \longrightarrow NH_4$$

se poate produce mai lent din cauza concentrației NH_4^+ în NH_3 lichid care este de aproximativ 10^{-15} deoarece:

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^- \quad \text{are} \quad K_{50°C} \ 10^{-30}$$

în timp ce concentrația H^+ în apă este aproximativ 10^{-7} moli·l^{-1}.

Anionii cu înveliș electronic complet cum sînt: F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, OH^- etc. nu reacționează cu polaronii. În schimb, se constată o reacție a electronilor hidratați cu molecule

$$e^-_{aq} + O_2 \longrightarrow O_2^- \xrightarrow{H^+} HO_2$$

$$CO_2 + e^-_{aq} \longrightarrow CO_2^- \xrightarrow{H^+} COOH$$

sau chiar cu cationii metalici

$$Ag^+ + e^-_{aq} \longrightarrow Ag$$

$$Cd^{2+} + e^-_{aq} \longrightarrow Cd^+ \xrightarrow{e^-_{aq}} Cd$$

Valorile constantelor de viteză pentru astfel de reacții sînt cuprinse între 10^8 pînă la $4 \cdot 10^{10}$ l·mol·$^{-1}$s^{-1}.

7.2.7.1. **Mecanismul sferă exterioară.** Acest mecanism apare aproape sigur atunci cînd speciile ce participă la reacții posedă liganzi ce se schimbă cu mare încetineală cum ar fi reacția:

$$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-} + [Ir^{IV}Cl_6]^{2-} \longrightarrow [Fe^{III}(CN)_6]^{3-} + [Ir^{III}Cl_6]^{3-}$$

în care ambii reactanți sînt cunoscuți ca inerți (o dovadă în acest sens o constituie $t_{1/2}$ pentru reacția de aquatizare care în soluție 0,1 m are valoarea $>1 \cdot 10^{-3}$ s, iar pentru reacția de transfer de electron constanta de echilibru este de aproximativ 10^5 l·mol^{-1}·s^{-1} la 25°C.

În tabelul 7.12 redăm cîteva reacții care decurg prin mecanismul sferă exterioară. Cercetările efectuate [15] conduc la ideea că liganzii sau moleculele de solvent creează o barieră electronică de energie în jurul atomului metalic care împiedică electronul să se transfere. În cazul în care ligandul se schimbă greu, ilustrat prin exemplele din tabelul 7.9, electronul se transferă printr-un tunel mecanic cuantic. Se înțelege prin aceasta că nu același electron de la un atom donor ajunge la atomul acceptor, ci printr-un anume transfer în lanț se realizează trecerea electronului. Mecanismul este cunoscut și sub denumirea de *mecanism tunel*. Mecanismul tunel este favorizat de o dispunere simetrică a lungimilor legăturilor în complexul activat.

Efectul tunel a primit și o încercare de tratare cantitativă [15]. Calitativ însă se înțelege că transferul electronului este, de asemenea, influen-

Viteze de reacție pentru transfer de proton după mecanismul sferă exterioară

Reactanți	Constante de viteză $[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$
$[Fe(dipy)_3]^{2+}$; $[Fe(dipy)_3]^{3+}$ $[Mn(CN)_6]^{3-}$; $[Mn(CN)_6]^{4-}$ $[Mo(CN)_8]^{3-}$; $[Mo(CN)_8]^{4-}$ $[W(CN)_8]^{3-}$; $[W(CN)_8]^{4-}$ $[IrCl_6]^{2-}$; $[IrCl_6]^{3-}$ $[Os(dipy)_3]^{2+}$; $[Os(dipy)_3]^{3+}$	$>10^6$ la 25°C
$[Fe(CN)_6]^{3-}$; $[Fe(CN)_6]^{4-}$ $[MnO_4]^-$; $[MnO_4]^{2-}$	R. ordin $2 \approx 10^5$ la 25°C R. ordin $2 \approx 10^3$ la 0°C

țat de starea spinului său și aceasta va avea influență asupra vitezei de reacție și respectiv asupra energiei de activare. Din punct de vedere mecanic cuantic, transferul electronului realizat concomitent cu modificarea stării spinului său este interzis. El decurge, de aceea, extrem de lent. Un exemplu îl furnizează transferul între $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ și $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ care decurge foarte lent datorită faptului să Co(III) (complex cu spin minim) nu are electroni neîmperecheați, iar Co(II) (complex cu spin maxim) are 3 electroni neîmperecheați. Înaintea transferului este necesar ca măcar unul dintre ioni să treacă în stare excitată (sau chiar amîndoi), pentru a crea un electron disponibil.

Importanța energiei necesare pentru a modifica lungimea legăturii metal-ligand rezultă din faptul că $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ un complex inert reacționează cu V^{2+} mai repede decît cu Cr^{2+}, deși potențialele redox standard sînt mai favorabile pentru Cr^{2+}. Mecanismul de reacție se pare că este tot prin sfera exterioară. Oxidarea Cr(II) cu configurație $t_{2g}^3 \; e_g$ la Cr(III) cu t_{2g}^3 necesită probabil o modificare mai accentuată a lungimii legăturilor, decît o cere oxidarea V(II) din configurația t_{2g}^3 la V(III) în t_{2g}^2

Este, de asemenea, posibil ca diferența de viteză de reacție găsită experimental să se datoreze suprapunerii diferite a orbitalilor funcțiilor e_g și t_{2g} cu agentul oxidant.

7.2.7.2. **Mecanismul sferă interioară [16].** S-au efectuat o serie de cercetări asupra reacției generale:

$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} + Cr_{aq}^{2+} + 5H^+ = [Cr(H_2O)_5X]^{2+} + Co_{aq}^{2+} + 5NH_4^+$$

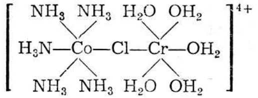
în care X poate fi F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, NCS^-, N_3^-, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, CH_3COO^-, crotonat, succinat, maleat.

Succesul experiențelor l-a asigurat faptul că în reacțiile studiate complexul cobaltului III nu este labil în timp ce complexul Cr(III) este foarte labil. În produșii de reacție ionul de $[Cr(H_2O)_5X]^{2+}$ nu este labil, dar cel al cromului divalent $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ este labil. S-a stabilit că transferul ligandului X de la $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ la $[Cr(H_2O)_5X]^{2+}$ decurge cantitativ.

Singura explicație logică ar fi formarea unui complex activat cu un ligand în punte astfel:

$$\text{Reacția: } \underset{\text{inert}}{[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}} \underset{\text{labil}}{[Cr(H_2O)_6]^{2+}} + 5H_3O^+ \rightleftharpoons \underset{\text{labil}}{[Co(H_2O)_6]^{2+}} +$$

$$+ \underset{\text{inert}}{[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}} + 5NH_4^+$$

Complexul activat: 

Starea de oxidare: +3 —1 +2

În complexul activat se transferă electronul de la crom la cobalt în timp ce ionii de clorură parcurg traseul invers de la Co la Cr.

Vitezele de reacție găsite pentru reacțiile studiate scad în ordinea

$$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$$

deci paralel cu scăderea polarizabilității liganzilor.

Dar această serie nu se mai respectă la alte reacții care decurg prin același mecanism și anume cele dintre $Fe^{2+}/[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ și $Eu^{2+}/[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ unde s-a stabilit o ordine inversă a liganzilor.

Rezultă că eșalonarea vitezelor nu este o funcție directă a ionilor reducători utilizați. Proprietățile ionilor trebuie corelate cu acelea ale complexului activat ce ia naștere și pe această bază se realizează o serie reală a liganzilor.

Problema mecanismului propriu-zis, prin care să se clarifice maniera în care densitatea electronică se modifică de la reducător la oxidant imediat după ce s-a format puntea de ligand, este destul de complicată. Efectuîndu-se experiențe cu liganzi bine aleși (de diferite lungimi) s-au propus două maniere de transfer:

a) un mecanism denumit *chimic*, după care un electron trece pe grupa din punte și o reduce pe aceasta la un radical, de pe care se realizează un salt electronic care aduce electronul pe ionul metalic ce se oxidează;

b) un mecanism *tunel* asemănător celui de la sferă exterioară.

Reacția dintre H_2O_2 și ionii de Fe^{2+} poate fi elucidată prin formarea de radicali. Reacția globală este

$$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O \qquad \text{cu } V = k \cdot C^2_{Fe^{2+}} \cdot C_{H_2O_2}$$

Mecanismul transferului de electron este în principal

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow FeOH^{2+} + OH\cdot \; Fe^{2+} + OH\cdot \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-$$

Radicalii OH. pot fi puși în evidență prin spectre de absorbție.

Oxidarea hidrazinei efectuată cu oxidanți într-un proces cu transferul unui electron într-o singură etapă: Ce(IV), Mn(III), Fe(III), Co(III) sau cu transferul a doi electroni tot într-o singură etapă, cu oxidanți ca Cl_2, Br_2, I_2, BrO_3^-, Tl(III) decurge prin intermediul formării diferiților radicali și se formează azot molecular

$$N_2H_4 \xrightarrow{-1e^-} N_2H_3 + 1/2N_4H_6 + 1/2N_2 + NH_3$$ o etapă cu transferul unui electron

$$N_2H_4 \xrightarrow{-2e} N_2H_2 \xrightarrow{-2e^-} 2N$$ o etapă cu transferul a doi electroni

Există numeroase reacții la care ambele mecanisme sferă exterioară și sferă interioară sînt aplicabile, cum sînt cele dintre $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ și $[Co(CN)_5]^{3-}$, unde X este F^-, CN^-, NO_3^- și NO_2^- ca și la cele dintre $[IrCl_6]^{2-}$ cu Cr^{2+}.

Reacții complementare și necomplementare. Se numesc *complementare*, reacțiile cu transfer de electroni în stoechiometria cărora oxidantul acceptă doi electroni și reducătorul doi electroni sau fiecare cîte un singur electron prin ciocnire bimoleculară. Astfel există:

$$Sn^{II} + Tl^{III} \longrightarrow Sn^{IV} + Tl^{I}$$

$$Sn^{II} + Hg^{II} \longrightarrow Sn^{IV} + Hg^{o}$$

$$V^{II} + Tl^{III} \longrightarrow V^{IV} + Tl^{I}$$

Reacțiile discutate pînă acum au fost în general complementare. Stoechiometria reacțiilor necomplementare este diferită și anume:

$$2Fe^{2+} + Tl^{3+} \longrightarrow 2Fe^{3+} + Tl^{+}$$

Pentru această reacție ar fi de așteptat ca electronul să se transfere într-o etapă printr-o ciocnire trimoleculară, care este însă foarte improbabilă. Se acceptă că aceste reacții decurg după mecanisme complicate în care apar intermediari neobișnuiți cum ar fi taliul II și care decurg în mai multe etape. Dar în cadrul fiecărei etape mecanismele individuale sînt aceleași ca și la reacțiile complementare.

7.3. TRANSFER DE LIGANZI. REACȚII DE COMPLEXARE

7.3.1. CONSTANTE DE ECHILIBRU

Echilibrele de formare ale complecșilor pot fi reprezentate în două moduri:

a) ca o reacție în trepte, fiecare treaptă fiind redată printr-un echilibru de combinare a unei specii cu un singur ligand și caracterizată

printr-o constantă de echilibru notată cu K, denumită constanta individuală de formare:

$M_{(g)}+L_{(g)} \rightleftharpoons ML_{(g)}$ caracterizat prin: ΔH_1 și prin $K_1=\frac{[ML]}{[M][L]}$

$ML_{(g)}+L_{(g)} \rightleftharpoons ML_{2(g)}$ ΔH_2 $K_2=\frac{[ML_2]}{[ML][L]}$

.

.

.

$ML_{n-1(g)}+L_{(g)} \rightleftharpoons ML_{n(g)}$ ΔH_n $K_n=\frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$

Variația de entalpie ΔH pentru reacția considerată reprezintă o măsură extrem de importantă a energiei de legătură metal-ligand.

b) Al doilea mod de redare a reacției de complexare este cel global, fiecare echilibru este considerat stabilit prin combinarea metalului cu toți liganzii deodată, și va fi caracterizat printr-o constantă brută de formare, notată cu β în maniera prezentată în continuare:

$$M+L=ML \quad , \beta_1=\frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$M+2L=ML_2 \quad , \beta_2=\frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

$$M+3L=ML_3 \quad , \beta_3=\frac{[ML_3]}{[M][L]^3}$$

.

.

.

$$M+nL=ML_n \quad , \beta_n=\frac{[ML_n]}{[M][L^n]}$$

Între K și β există legătură deoarece în acest sistem pot exista doar ***n*** echilibre independente. De exemplu:

$$\beta_3=\frac{[ML]}{[ML]^3}\cdot\frac{[ML][ML_2]}{[ML][ML_2]}=\frac{[ML]}{[M][L]}\cdot\frac{[ML_2]}{[ML][L]}\cdot\frac{[ML_3]}{[ML_2][L]}=K_1\cdot K_2\cdot K_3$$

și, în general, $\beta_n=K_1\cdot K_2\cdot K_3\cdot \ldots \cdot K_n$

Constantele individuale de formare descresc, în general, pentru un sistem dat:

$$Cd^{2+}+NH_3=[Cd(NH_3)]^{2+} \qquad K_1=10^{2,65}$$

$$[Cd(NH_3)]^{2+}+NH_3=[Cd(NH_3)_2]^{2+} \qquad K_2=10^{2,10}$$

$$[Cd(NH_3)_2]^{2+}+NH_3=[Cd(NH_3)_3]^{2+} \qquad K_3=10^{1,44}$$

$$[Cd(NH_3)_3]^{2+}+NH_3=[Cd(NH_3)_4]^{2+} \qquad K_4=10^{0,03}$$

cu $\beta_4=K_1\cdot K_2\cdot K_3\cdot K_4=10^{7,12}$.

Se utilizează în mod curent fie K, fie β ca și $pK = -\log K$, respectiv $p\beta = -\log \beta$. Pentru complexul $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ s-a determinat $p\beta = 4{,}3 + 3{,}6 + 3{,}0 + 2{,}3 = 13{,}2$.

Constantele individuale K precum și cele globale β redau formarea combinațiilor complexe și cu cît ele vor fi mai mari cu atît complexul va fi mai stabil, echilibrul de formare fiind deplasat spre dreapta.

Stabilitatea complecșilor mai poate fi redată caracterizîndu-se reacția de disociere a acestora, deci apreciind echilibrele de la dreapta spre stînga. Se notează în acest caz $1/K = K_i$ și se denumește K_i *constanta de instabilitate*. Este evident că pe măsură ce combinația complexă va fi mai stabilă, ea va fi caracterizată printr-o constantă de instabilitate mai mică.

Echilibrele de formare sau de disociere ale complecșilor pot fi redate prin ecuații de tip donor-acceptor. Ionul sau atomul central formator de complecși este întotdeauna un acceptor de liganzi A. Un acceptor implică întotdeauna un donor conjugat.

$$A + L \rightleftharpoons AL$$

$$AL + L \rightleftharpoons AL_2 \quad \text{ș.a.m.d.}$$

$$\cdots\cdots$$

$$AL_{n-1} + L \rightleftharpoons AL_n$$

S-a notat cu L ligandul care participă la echilibrul acceptor-donor și s-a făcut abstracție de sarcini; AL este donorul conjugat al acceptorului A; AL este și acceptorul conjugat donorului AL_2.

Cu excepția speciei A ce poate fi considerată un complex de ordin zero și a speciei AL_n, toate celelalte specii din echilibrele prezentate mai sus pot funcționa ca donori și ca acceptori de liganzi L, sînt deci complecși amfoliți.

Sărurile simple cum ar fi cele ionice KCl, $NaNO_3$, $KClO_4$ pot fi privite drept complecși:

$$K^+ + Cl^- \rightleftharpoons KCl$$

unde K^+ este acceptorul, iar Cl^- ligandul, iar această accepțiune este permisă de faptul că ionii Cl^- se cedează solventului pentru a forma specia hidratată Cl^-_{aq}. Asemănător protonilor sau electronilor, nici ionii nu există liberi în soluție apoasă, apa jucînd rol de acceptor pentru aceste specii chimice. Din aceste considerente reacțiile de dizolvare ale cristalelor ca și cele de precipitare pot fi clasificate tot în grupa reacțiilor de complexare.

Soluții de săruri simple în apă. Solubilitate. Produs de solubilitate. Dizolvarea sărurilor simple, cristaline, în apă pură, în absența oricăror altor ioni, reprezintă cazul cel mai simplu de transfer de particulă. Notînd cu D donorul, cu A acceptorul, iar cu π particula ce se transferă, se obține

$$D \rightleftharpoons A + \pi;$$

$$K_i = \frac{[A][\pi]}{[D]} \tag{7.55}$$

unde K_i este constanta de instabilitate pentru acest echilibru și ea caracterizează procesul în soluții diluate, pînă la limita de solubilitate. [D] nu poate deci depăși solubilitatea limită S_0. În momentul în care $[D] > S_0 > [A] \cdot [\pi]$ începe precipitarea donorului.

În această situație există în sistem substanță solidă formată din cristale de donor în echilibru cu donorul dizolvat, dar neionizat și în echilibru cu acceptorul respectiv cu particula transferată

$$D_{(s)} \rightleftharpoons D_{(aq)} \rightleftharpoons A_{(aq)} + \pi_{(aq)}$$

și

$$[A_{aq}][\pi_{aq}] = K[D_{aq}] = K_S = \text{const.}$$

de unde

$$[A] \cdot [\pi] = K_S$$

— *Într-o soluție saturată aflată în echilibru cu sarea solidă, produsul concentrațiilor celor doi ioni este constant.* K_S se numește *produs de solubilitate* și mărimea lui indică direcția procesului.

La o valoare $[A] \cdot [\pi] < K_S$ are loc dizolvarea donorului;

La o valoare $[A] \cdot [\pi] > K_S$ are loc precipitarea donorului.

Solubilitatea limită S_0 este o constantă fizică foarte importantă a substanțelor și ea este tabelată. S_0 variază cu temperatura, de aceea trebuie să se indice întotdeauna temperatura pentru care sînt determinate solubilitățile.

La echilibru: $S_0 = [A]$ și $S_0 = [\pi]$

Deci $K_{S0} = S_0 \cdot S_0$

de unde

$$S_0 = \sqrt{K_S} \tag{7.56}$$

Relația (7.71) este valabilă doar pentru tipul de sare greu solubilă analizat, deci pentru un compus binar care se desface în doi ioni monovalenți, de exemplu AgCl:

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons AgCl_{(aq)} \rightleftharpoons Ag^+_{aq} + Cl^-_{aq}$$

Notînd cationul cu C^+ și anionul A^-, ecuația se poate scrie

$$CA_{(s)} \rightleftharpoons CA_{(aq)} \rightleftharpoons C^+_{aq} + A^-_{aq}$$

cu constanta de echilibru

$$K = \frac{[C^+][A^-]}{[CA]}$$

și constanta de solubilitate

$$K_S = [C^+][A^-]$$

Solubilitatea limită este

$$S_s = [C^+] + AC = [A^-] + AC; \quad S_0 = \sqrt{K_S} + \frac{K_s}{K} = \sqrt{K_S}\left(1 + \frac{\sqrt{K_s}}{K}\right).$$

De exemplu, pentru clorura de argint $K_S=10^{-9,7}$ și $K=10^{-13}$. Solubilitatea AgCl în apă pură $S_0=10^{-4,85}\left(1+\frac{10^{-3}}{10^{-3}}\right)$ $10^{-4,85}$ mol·l^{-1}.

Deci $S_0=K_S$, atunci cînd $\sqrt{K_S} \ll K$. Pentru o sare de forma C_mA_n se obține:

$$C_mA_{n(s)} \rightleftharpoons C_mA_{n(aq)} \rightleftharpoons mC^+ + nA^-$$

Concentrația la echilibru va fi:

$$[C^+]=mS_0, \quad [A^-]=nS_0$$
$$K_S=[C^+]^m \cdot [A^-]^n$$

Înlocuind concentrațiile anionului și cationului în funcție de solubilități, se obține

$$K_S=[mS_0]^m \cdot [nS_0]^n$$

sau

$$K_S=m^m \cdot n^n \cdot S_0^{m+n}$$

și

$$S_0=\sqrt[m+n]{\frac{K_S}{m^m \cdot n^n}} \tag{7.57}$$

De exemplu, pentru cromatul de argint care are $K_s=9{,}10^{-12}$,

$$S_0=\sqrt[2+1]{\frac{9 \cdot 10^{-12}}{2^1-1^1}}=4{,}2 \cdot 10^{-2} \text{ ioni g} \cdot l^{-1}$$

Se atrage atenția asupra faptului că nu se pot judeca solubilitățile a două substanțe oarecare după valorile produselor de solubilitate. De exemplu $K_{s(AgCl)}=10^{-9,7}$ și $K_{S(Ag_2CO_4)}=9 \cdot 10^{-12}$. Ar trebui ca $S_{AgCl} >$ $> S_{Ag_2CrO_4}$. În realitate, $S_{AgCl}=1{,}25 \cdot 10^{-5}$. $S_{Ag_2CrO_4}=4{,}2 \cdot 10^{-2}$. Acest fapt provine din expresia K_s a Ag_2CrO_4. Deci *pot fi comparate cu ajutorul* K_S *doar solubilitățile compușilor binari între ei* (AgCl față de $BaSO_4$ sau $CaCO_3$), a celor terțiari Ag_2CrO_4 cu Ag_2CO_3 sau cu PbI_2.

Expresia produsului de solubilitate pentru săruri ceva mai solubile trebuie să conțină în locul concentrațiilor activităților ionilor. Deci:

$$K_S=a_{C+} \cdot a_{A-}$$

Deoarece activitatea a este egală cu produsul dintre concentrația C și factorul de activitate f_a, relația (7.58, A) devine

$$K_S=[C^+] \cdot [A^-] \cdot f_{C+} \cdot f_{A-} \tag{7.58A}$$

Relația produsului de solubilitate nu conține concentrația fazei solide, considerată constantă și egală cu unitatea, dar expresia dedusă pentru K_S este valabilă numai în prezența fazei solide în sistem și nu poate fi utilizată pentru soluțiile diluate.

Influența ionilor străini. *Efect salin.* În echilibrele de precipitare-dizolvare prezența ionilor străini care nu formează compuși insolubili sau complecși fac să crească solubilitatea. Acest efect poartă denumirea de *efect salin*. De exemplu, dacă la soluția saturată de $PbSO_4$

se adaugă KNO_3 sau $NaNO_3$, solubilitatea $PbSO_4$ crește. În acest caz în calcul se folosesc activitățile ionilor relației (7.58 A).

$$K_{S\,PbSO_4} = [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \cdot f_{Pb^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}}$$

sau

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = \frac{K_{S(PbSO_4)}}{f_{Pb^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}}}$$

K_S are valoarea riguros constantă, deoarece factorii de activitate se micșorează în prezența ionilor străini care fac să scadă forțele interionice. În figura 7.32 este redată variația solubilității Ag_2SO_4 în prezența ionilor străini și a celor comuni. Ionii sării greu solubile Pb^{2+} și SO_4^{2-} sînt jenați în mișcarea lor prin soluție de către ionii străini și aceasta cu atît mai mult cu cît concentrația acestora din urmă este mai mare. Deci ionii ajung mai greu să formeze cristale de $PbSO_4$.

I n f l u e n ț a i o n i l o r c o m u n i. Creșterea concentrației unuia dintre ionii sării greu solubile conduce la o accelerare a depunerii ionilor pe cristale, deci la o scădere a solubilității, deoarece echilibrul este deplasat spre stînga. Așa se întîmplă la adăugarea KCl sau $AgNO_3$ peste o soluție saturată de AgCl.

În acest caz se utilizează noțiunea de *solubilitate aparentă*. De exemplu, pentru AgCl cu Cl^- în exces,

$$S = [AgCl] + [Ag^+], \qquad K = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]} \text{ și } K_s = [Ag^+][Cl^-]$$

de unde

$$S = \frac{K_S}{K} + \frac{K_S}{C} \tag{7.59}$$

cu C s-a notat $[Cl^-]$.

Se neglijează C_{Cl^-} proveniți din ionizarea AgCl ce se dizolvă și care este foarte mică comparativ cu C.

Se observă că S este o funcție descrescătoare cu C. Reprezentînd grafic $S = f(Cl)$ se obține diagrama din figura 7.33.

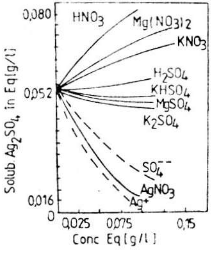


Fig. 7.32. Variația solubilității Ag_2SO_4 în prezența ionilor comuni și străini.

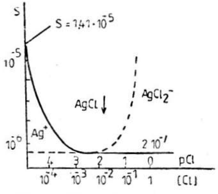


Fig. 7.33. Reprezentarea grafică $S = f[Cl]$ pentru AgCl.

Aplicînd relaţia (7.59) la cazul AgCl, se obţine

$$S=\frac{10^{-9,7}}{10^{-3}}\left(1+\frac{10^{-3}}{C}\right)=10^{-6,7}\left(1+\frac{10^{-3}}{C}\right)$$

Pentru o soluţie avînd $C=[Cl^-]=10^{-2}$ se obţine valoarea limită a solubilităţii aparente care va fi $S_0=2\cdot10^{-7}$.

7.3.2. SOLUŢII TAMPON LIGAND ŞI TAMPON METAL

Analog soluţiilor tampon acid/bază, există soluţii tampon ligand care au remarcabila proprietate a menţine constantă concentraţia ligandului L cînd în soluţie se introduc alţi agenţi de complexare a grupării centrale A.

Pentru echilibrul

$$A+L=AL \qquad K_1=\frac{[AL]}{[A][L]}$$

se poate scrie relaţia *Henderson:*

$$pL=pK_1+\lg\frac{[A]}{[AL]}$$

iar o soluţie care va avea $[A]=[AL]$ şi $pL=pK_1$ va avea proprietatea de tamponare a liganzilor.

Similar există o soluţie tampon pentru metalul A:

$$pA=pK_1+\lg\frac{[L]}{[AL]}$$

unde la concentraţii egale de ligand L şi de complex AL se constată o concentraţie constantă a metalului A.

Asemănător este cazul reacţiilor între doi acceptori şi doi donori cu acelaşi ligand L care se schimbă între D_1 şi D_2:

$$D_1+A_2 \rightleftharpoons A_1+D_2$$

pentru care relaţia lui *Henderson* indică:

$$pL=pK_1+\lg\frac{[A_1]}{[D_1]}=pK_2+\lg\frac{[A_2]}{[D_2]}$$

$$pL=\frac{pK_1+pK_2}{2}+\frac{1}{2}\lg\frac{[A_1][A_2]}{[D_1][D_2]}$$

unde $[A_1]=[D_2]$, şi deci

$$pL=\frac{pK_1+pK_2}{2}+\frac{1}{2}\lg\frac{[A_2]}{[D_1]}$$

iar dacă în soluţie s-au introdus concentraţii egale din speciile reactante D_1 şi A_2, atunci

$$pL=\frac{pK_1+pK_2}{2}$$

Un exemplu îl constituie soluția de complex al litiului cu EDTA aflată în concentrații egale cu ioni Ag^+:

$$LiY^{3-} + Ag^+ \rightleftharpoons AgY^{3-} + Li^+$$

pentru echilibrul de mai sus se calculează concentrația de ligand liberă:

$$pEDTA = pY^{4-} = \frac{2{,}8+7.3}{2} = 5{,}05$$

de unde $[EDTA] = 10^{-5{,}05}\ mol \cdot l^{-1}$.

7.3.3. DIAGRAME LOGARITMICE ALE VARIABILEI PRINCIPALE

În echilibrele cu formare de combinații complexe, variabila principală aleasă este ligandul și deci se va reprezenta $\log C = f(pL)$, unde $pL = -\log [L]$.

Pentru a păstra analogia cu echilibrele acid-bază, se vor utiliza constantele succesive de disociere ale complecșilor, în locul celor de formare. Cazul cel mai simplu îl constituie formarea unui complex de tip ML, adică raport molar 1 : 1 cum este cel dintre cupru și trimetilen-tetra-amina. Dacă concentrația metalului C_M este de 10^{-2} m atunci:

$$CuL^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + L \qquad K' = 10^{-20{,}4} = \frac{[Cu^{2+}][L]}{[CuL^{2+}]}$$

Din expresia constantei de disociere se obține valoarea [L], iar prin logaritmare și schimbare de semn:

$$pL = 20{,}4 + \log \frac{[Cu^{2+}]}{[CuL^{2+}]}$$

Punctul de sistem se obține cînd $pL = pK'$ și acesta apare cînd:

$$[Cu^{2+}] = [CuL^{2+}] = \frac{10^{-2}}{2}$$

$$\log [Cu^{2+}] = \log [CuL^{2+}] = \log 10^{-2} - \log 2$$

Reprezentarea diferitelor linii în diagrama $\log C = f(pL)$ va fi dată de $-\log [CuL^{2+}] = f(pL)$ și se utilizează exprimarea în fracții molare atunci cînd există specii succesive de formare în funcție de ligand:

$$X_1 = \frac{[CuL^{2+}]}{C_M} = \frac{[L]}{[L]+K'}$$

Cînd $pL < 20{,}4$ deci $[L] > K'$ atunci se poate neglija K' față de concentrația Li, iar linia de reprezentat va fi:

$\log [CuL^{2+}] = \log C_M = -2$ ceea ce corespunde la o dreaptă de pantă -1;

$$\log [CuL^{2+}] = \log C_M - \log K - pL = 8{,}4 - pL$$

La concentrații apropiate, deci la valori asemănătoare ale pL și pK' reprezentarea grafică furnizează o curbă: $-\log[Cu^{2+}]=f(pL)$ cu fracția molară

$$X_0=\frac{[Cu^{2+}]}{C_M}=\frac{K'}{[L]+K'}$$ din care se deduce că:

$-pL>20{,}4$, $\log[Cu^{2+}]=\log C_M=-2$

$-pL<20{,}4$ $\log[Cu^{2+}]=\log C_M+\log K'+pL=-22{,}4+pL$.

Reprezentarea grafică a dreptelor deduse analitic furnizează imaginea din figura 7.34. Consecințele practice sînt analoge cu cele prezentate la capitolul echilibre acid-bază.

Cazul complecșilor de tip ML reprezintă o excepție. Majoritatea complecșilor sînt de tip ML_4 și ML_6, deci ML_n cu constante succesive de disociere care scad progresiv, iar fracțiile lor molare nu ating niciodată valoarea primei constante. Luînd drept exemplu cazul complexului $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ pentru care se cunosc constantele:

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $K_1'=10^{-2,3}$ $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$ $K_3'=10^{-3,67}$

$[Cu(NH_3)_3]^{2+}$ $K_2'=10^{-3,04}$ $[Cu(NH_3)]^{2+}$ $K_4'=10^{-4,31}$

pentru care se obține o reprezentare grafică ca cea prezentată în figura 7.35.

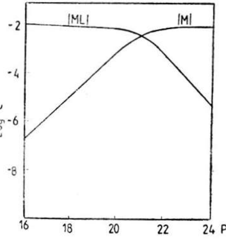


Fig. 7.34. Diagrama logaritmică a variabilei principale pentru sistemul Cu(II) — trimetilentetramină.

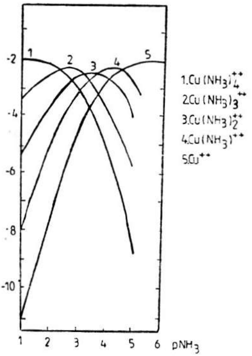


Fig. 7.35. Diagrama logaritmică pentru sistemul Cu(II) — amoniac.

Se constată imediat imposibilitatea automatizării unor asemenea curbe (provenite din faptul că fracțiile molare intermediare nu ating valoarea maximă inițială).

Din acest motiv astfel de diagrame au puțină utilitate practică și nu se folosesc. Ele pot fi transformate în *diagrame automatizabile* (denumite și *compacte)* astfel:

— se menține tipul de diagramă luînd în abscisă pL, iar în ordonată logaritmul concentrației diferitelor specii din soluție; de o manieră arbitrară se consideră o specie constantă; toate curbele se transformă acum în drepte; expresiile analitice utilizate pentru reprezentarea grafică vor fi acum în relație cu concentrația speciei considerată constantă și cu concentrația în ligand liber prin intermediul constantei de echilibru. În general, se utilizează constantele globale de disociere. Se va lua tot exemplul complexului dintre cupru (II) și amoniac, descris în figura 7.36.

Din constantele globale de disociere se deduc expresiile de reprezentat presupunînd $[Cu^{2+}]$=constantă$=10^{-8}$ m

$$K_1' = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]}{[(CuNH_3^{2+})]} = 10^{-4,13}$$

$$\log [CuNH_3]^{2+} = pK_1' + \log [Cu^{2+}] - pNH_3 = -3,87 - pNH_3$$

$$K_2' = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^2}{[(Cu(NH_3)_2)^{2+}]} = 10^{-7,61}$$

$$\log [Cu(NH_3)_2{}^{2+}] = pK_2' + \log [Cu^{2+}] - 2pNH_3 = -0,39 - 2pNH_3$$

$$K_3' = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^3}{[(Cu(NH_3)_3)^{2+}]} = 10^{-10,47}$$

$$\log [Cu(NH_3)_3]^{2+} = pK_3' + \log [Cu^{2+}] - 3pNH_3 = +2,48 - 3pNH_3$$

$$K_4' = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[(Cu(NH_3)_4)^{2+}]} = 10^{-12,59}$$

$$\log[(Cu(NH_3)_4)^{2+} = pK_4' + \log[Cu^{2+}]] - 4p\,NH_3 = +4,59 - 4p\,NH_3$$

Reprezentarea grafică este realizată în figura 7.36.

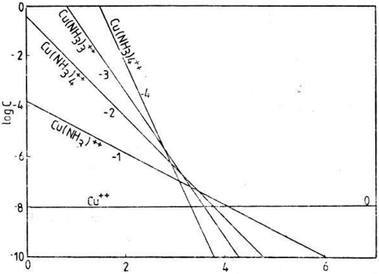


Fig. 7.36. Diagrama variabilei principale „adaptate" pentru sistemul Cu(II) — amoniac.

Din această diagramă se pot deduce zonele în care fiecare specie predomină astfel:

— cînd $pNH_3<2$ predomină specia $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ dar nici specia $[Cu(NH_3)_3]^{2+}$ nu poate fi neglijată, concentrația ei fiind importantă;

— cînd $pNH_3>4$ predomină specia metalică liberă deci ionii Cu^{2+} necomplexați.

Diagrame compacte de acest tip se pot trasa astăzi în mod automat, deoarece concentrația în ioni metalici liberi se poate determina direct cu ajutorul electrozilor selectivi de ioni și din acest motiv ele capătă din ce în ce mai mult loc de frunte în practica experimentală.

7.3.4. REACȚII CU FORMARE DE PRECIPITATE

Dintr-o soluție în care se găsesc ionii unei săruri greu solubile, va începe să se separe sarea solidă atunci cînd produsul concentrațiilor ionilor va depăși valoarea produsului de solubilitate

$$[Ba^{2+}]+[SO_4^{2-}]>K_s[BaSO_4]$$

Constanta de precipitare va fi dată de:

$$K_{pp}=\frac{1}{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}=\frac{1}{K_{S_0}} \text{ și respectiv } K_{S_0}=-K_{pp}. \qquad (7.60)$$

Constanta de echilibru a reacției de precipitare este valoarea reciprocă a produsului de solubilitate.

Din practică se constată că precipitarea este rareori un fenomen instantaneu; echilibrele de precipitare se instalează cu greutate iar formarea precipitatelor este însoțită frecvent de fenomene secundare ca coprecipitarea, adsorbția ionilor străini ș.a.

Precipitarea unei săruri începe cu formarea de germeni cristalini constituiți prin asocierea cîtorva ioni de semn contrar. Acești germeni cresc prin fixarea adsorbtivă de noi cationi și anioni și astfel cristalul crește.

Cu cît soluția este mai concentrată și cu cît compusul este mai greu solubil, cu atît sînt mai numeroși germenii formați în unitatea de timp.

Creșterea cristalelor este determinată de doi factori:

1) frecvența cu care ionii sosesc la suprafața cristalului deja format. Este evident că această frecvență este mare în soluții mai concentrate. Cristalele au deci tendința să crească cu atît mai repede cu cît concentrațiile în ionii respectivi sînt mai mari. Agitarea soluției face să treacă peste germeni un volum mare de soluție și deci favorizează creșterea cristalelor;

2) viteza cu care ionii se vor ordona în rețeaua cristalină. Această viteză este mare la compuși polari simpli, de exemplu: $AgCl$, $BaSO_4$ și mică la hidroxizi ca $Th(OH)_4$ etc.

Atunci cînd primul factor este predominant, cristalele cresc dezordonat, vor avea cavități, deci o suprafață mare. Cristalele vor fi poroase. Din contră, dacă al doilea factor este predominant, cristalele vor fi regulate: $AgCl$, $Mg(OH)_2$ formează cu ușurință cristale perfecte.

Cu cît există la început mai puțini germeni, cu atît cristalele formate vor fi mai puțin numeroase, dar mai mari, și cu atît precipitarea va fi mai lentă.

Existența multor germeni obținuți prin amestecul a două soluții concentrate conduce la precipitare rapidă, dar cristalele vor fi mici, imperfecte, greu filtrabile. Cristalele mici au multe vîrfuri sau muchii care sînt mai active, și se vor dizolva mai repede. Cristalele mari vor crește deci pe seama celor mai mici care se vor dizolva. Din această cauză, o soluție conținînd cristale mici de $BaSO_4$ lăsată în repaus va conduce la obținerea de cristale mari ușor filtrabile.

Competiția între doi acceptori (cationi). Am văzut că $K_S=1/K_{pp}$. Prezența într-o soluție a două specii diferite de cationi și a unei singure specii de anion va duce la o competiție între cei doi cationi pentru anion. Se va forma atunci sarea solidă a acelui cation pentru care produsul de solubilitate este mai mic.

De exemplu, în soluția saturată de $BaSO_4$ cu $SrSO_4$, produsele de solubilitate au următoarele valori

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]=K_s=1{,}1\cdot10^{-10}$$

$$[Sr^{2+}][SO_4^{2-}]=K_s=2{,}8\cdot10^{-7}$$

Prima sare care se va precipita va fi deci $BaSO_4$. Precipitarea va continua atîta timp cît

$$\frac{[Ba^{2+}]}{[Sr^{2+}]}>\frac{K_S\ BaSO_4}{K_S\ SrSO_4}$$

Dacă inițial $[Ba^{2+}]=[Sr^{2+}]=10^{-2}$ ioni g$\cdot$l^{-1}, echilibrul în soluție va fi atins atunci cînd:

$$\frac{[Sr^{2+}]}{[Ba^{2+}]}=\frac{2{,}8\cdot10^{-7}}{1{,}1\cdot10^{-10}}=2{,}5\cdot10^{3}$$

deci cînd $[Ba^{2+}]$ va fi de 2 500 ori mai mică față de $[Sr^{2+}]$. $SrSO_4$ începe să precipite atunci cînd:

$$[Ba^{2+}]=\frac{K_S\ BaSO_4}{K_S\ SrSO_4}\cdot[Sr^{2+}]=3{,}8\cdot10^{-6}\ \text{ioni g}\cdot\text{l}^{-1}.$$

În cazul general

$$C_1^+=C_2^+\cdot\frac{K_{S1}}{K_{S2}} \qquad (7.75)$$

unde C_1^+ și C_2^+ sînt concentrațiile celor doi cationi competitivi, K_{S1} și K_{S2} reprezintă produsele de solubilitate ale celor două săruri.

Influența temperaturii asupra solubilității. În general, temperatura acționează favorabil asupra dizolvării compușilor. O regulă mai veche considera că ΔH_{diz} este factorul care decide influența temperaturii. Este adevărat că la valori pozitive ΔH_{diz}, cum au majoritatea cristalohidraților, temperatura face să crească solubilitatea.

Relația care permite determinarea variației solubilității cu temperatura este

$$\frac{d \ln K_S^c}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

unde K_S^c este produsul de solubilitate exprimat în concentrații.

Pentru calcule exacte, trebuie utilizate activitățile, deci

$$\frac{d \ln K_S^a}{dT} + \frac{d \ln [f_a^+ - f_a^-]}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (7.60)$$

Factorii de activitate pentru multe săruri cu cationi ai elementelor din grupele A, au tendința să scadă cu creșterea temperaturii. De aici rezultă că membrul doi al ecuației (7.60) va fi mai mic. În acest caz, doar calculele după (7.60) permit concluzia asupra relației $S_0=f(T)$. Sărurile anhidre au o solubilitate mai mică cu creșterea temperaturii. Influența modificării compoziției cristalohidraților, atunci cînd solubilitatea variază cu temperatura, poate fi urmărită în diagrama din figura 7.37.

Diagrame logaritmice ale variabilei principale. În cele mai multe cazuri de reacții cu formare de precipitate, variabila principală este agentul precipitant, a cărui adăugare conduce la apariția fazei solide. De aceea, diagramele vor reprezenta în abscisă concentrația agentului precipitant sub formă de — log C. În ordonată se reprezintă, în mod normal, concentrația cationului metalic care precipită, sub formă logaritmică log C_M.

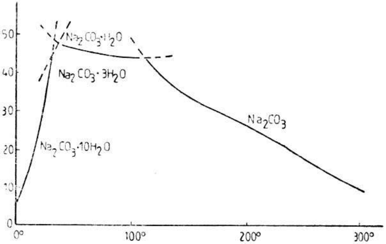


Fig. 7.37. Variația solubilității cristalohidraților în funcție de temperatură, pentru Na_2CO_3 în apă.

Un caz frecvent întîlnit în practică și bine cunoscut este precipitarea sulfaților metalici insolubili redată în figura 7.38, în formă de diagramă logaritmică. La sulfații metalelor în stare de oxidare +2 expresia produsului de solubilitate este $K_S=[M^{2+}][SO_4^{2-}]$. Logaritmînd și separînd variabilele se obține

$$\log [M^{2+}] = \log K_S + pSO_4$$

relație care corespunde în diagramă cu o dreaptă pe pantă +1 și ordonată la origine log K_S.

În cazul sulfatului de argint, tip M : SO_4=2 : 1 produsul de solubilitate este $K_S=[M^+]^2[SO_4^{2-}]$, de unde

$$\log [M^+]=\frac{1}{2}\log K_S+\frac{1}{2}\log pSO_4$$

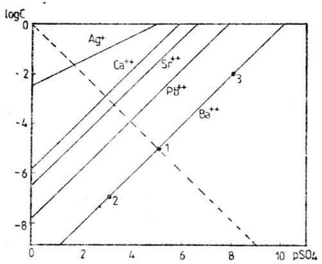


Fig. 7.38. Diagrama logaritmică a variabilei principale pentru sulfați insolubili.

care se va reprezenta grafic ca o dreaptă de pantă $\frac{1}{2}$ și ordonata la origine de $\frac{1}{2}\log K_S$.

Modificarea concentrației anionului precipitant reprezentată ca — log $[SO_4^{2-}]=pSO_4$ se transpune în diagramă ca o dreaptă de pantă —1 care pleacă din origine. Intersecția acestei drepte cu celelalte din diagramă corespunde situației cînd log $[M^{2+}]$=log $[SO_4^{2-}]$

$$[M^{2+}]=[SO_4^{2-}]=\text{solubilitate}$$

și aceasta se întîmplă în cazul soluției saturate de sare în apă pură, în absența oricăror altor ioni.

Produsul de solubilitate — ordonata la origine — condiționează poziția dreptelor în diagramă. Cu cît sulfatul este mai insolubil cu atît K_S corespunzător este mai mic și dreapta va porni din partea de jos a diagramei. De aceea, linia $BaSO_4$ este o paralelă situată mai jos de cea a $CaSO_4$ care reprezintă un sulfat mai solubil decît cel de bariu.

Linia — log $[SO_4^{2-}]=pSO_4$ împarte diagrama în două mari zone: partea din stînga jos corespunde solubilității de MSO_4 în prezența excesului de anion precipitant, în timp ce partea superioară dreapta corespunde solubilității MSO_4 în prezența excesului de cation metalic.

Aplicațiile diagramei. Se pot calcula solubilitățile unui sulfat; exemplu $BaSO_4$ în: a) apă pură; b) în soluție 10^{-3} m de ion SO_4^{2-} și c) în soluție 10^{-2} m de ioni $Ba^{2+} \cdot K_{S BaSO_4} = 10^{-10}$.

a) În apă pură solubilitatea este dată de ordonata punctului de intersecție dintre cele două drepte menționate și deci:

punctul *1*: $\log [Ba^{2+}] = \log [SO_4^{2-}] = \log S = -5$, $S = 10^{-5}$ mol·l^{-1}

b) În exces de ioni $SO_4^{2-} = 10^{-3}$ m, $pSO_4 = 3$ care dă pe dreapta $BaSO_4$ o ordonată unde:

punctul *2*: $\log [Ba^{2+}] = \log S = -7$ și $S = 10^{-7}$ mol·l^{-1}

c) În exces de Ba^{2+} 10^{-2} m, $\log [Ba^{2+}] = -2$ și la această ordonată corespunde prin intermediul dreptei sulfatului, o abscisă de $pSO_4 = 8$. Deci

punctul *3*: $S = 10^{-8}$ mol·l^{-1}.

Calculele efectuate nu sînt afectate de erori apreciabile mai ales cînd punctele *2* și *3* sînt depărtate de *1*, ceea ce permite să se neglijeze termenul provenind din precipitat în expresia K_S (în afara excesului de ion adăugat, în soluție există aceeași ioni proveniți din echilibrul cu precipitatul care la un bilanț de masă exact trebuie luați în considerare).

În cazul b), $[SO_4^{2-}]_{total} = 10^{-3} + [Ba^{2+}]_s$ atunci $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}]$ și termenul precedent din expresia K_s (precipitat) se poate neglija.

În cazul c), $[Ba^{2+}]_{total} = 10^{-2} + [SO_4^{2-}]_p$ și termenul celălalt se poate de asemenea neglija.

În cazul în care trebuie să se calculeze solubilitatea precipitatului în exces de ion comun a cărui concentrație să fie mai mare sau mai mică decît solubilitatea, metoda de calcul grafic nu se mai aplică.

Aplicarea diagramelor logaritmice la cazul hidroxizilor reprezintă un caz interesant. Variabila principală este desigur *p*H-ul, dar acesta nu este implicat direct în expresia produsului de solubilitate, dar apare prin intermediul produsului ionic al apei. Luînd un hidroxid $M(OH)_2$, avem:

$$M(OH)_2 = M^{2+} + 2OH^- \qquad K_S = [M^{2+}][OH^-]^2$$

Dacă se ține seama de $K_w = [OH^-][H^+]$ expresia K_S devine:

$$K_S = [M^{2+}] \cdot \frac{K_w^2}{[H^+]^2}$$

logaritmînd și ordonînd termenii

$$\log [M^{2+}] = \log K_S + 14{,}2 - 2pH$$

obținem expresia unei drepte de forma $\log C = f(pH)$ cu panta -2 și o ordonată la origine de $\log K_S = 14 \cdot 2$. În cazul general al unui hidroxid de forma $M(OH)_n$, panta dreptei va fi $-n$ iar ordonata la origine $\log K_S + 14 \cdot n$.

În figura 7.39 este prezentată o diagramă a unor hidroxizi greu solubili. În diagramă nu apare explicit variația agentului precipitant care este OH^-, deoarece concentrația lui se deduce din produsul ionic al apei

$$\log [OH^-] = -14 - pH$$

și corespunde la o dreaptă de pantă +1 și ordonata la origine —14. Punctul de intersecție al acestei drepte cu liniile hidroxizilor presupune că $\log[OH^-]=\log[M^{n+}]$ și acesta apare la un *p*H calculabil, de asemenea, din expresiile anterioare

$$\log K+pH=\log K_S-n\log K-npH$$

$$pH=\frac{\log K_S-(n+1)\log K_w}{n-1}$$

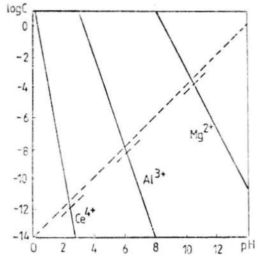


Fig. 7.39 Diagrama logaritmică a variabilei principale pentru hidroxizi insolubili $Ce(OH)_4$, $K_s=10^{-54}$; $Al(OH)_3$, $K_s=10^{-32}$; $Mg(OH)_2$, $K_s=10^{-11}$.

Punctul de intersecție se va afla în partea de jos a diagramei și la un *p*H cu atît mai scăzut cu cît produsul de solubilitate va fi mai mic și cu cît stoechiometria hidroxidului va fi mai mare, deci în ordinea: $Ce(OH)_4<Al(OH)_3<Mg(OH)_2$.

Pentru a calcula solubilitatea în soluții saturate pure de hidroxizi trebuie să se respecte ca $\log[M^{n+}]=\frac{1}{n}OH^-]$ conform principiului electroneutralității și deci

$$\log[M^{n+}]=\log[OH^-]-\log n.$$

Se trasează o dreaptă paralelă cu cea a concentrației oxidrilului dar cu o ordonată — log *n* mai mică, iar această dreaptă va intersecta liniile $\log[Mn^{2+}]$ într-un punct al cărui *p*H ne va indica condițiile de solubilitate, iar în ordonată se va citi $\log[M^{2+}]$.

Diagramele logaritmice ale variabilei principale, pentru cazul echilibrelor eterogene de precipitare, nu aduc avantaje clare față de calculele algebrice. Ele devin însă mult mai ilustrative și mai comode în studiul precipitării fracționate sau în discutarea echilibrelor competitive cum ar fi cele de precipitare și cu formarea concomitentă de combinații complexe.

Precipitări fracționate. Diagramele logaritmice oferă posibilitatea de a prezice posibilitatea separării prin precipitare a unor cationi cu un singur anion precipitant adăugat într-o soluție ce conține amestecul de cationi.

Abscisa diagramei este aleasă în așa fel încît să ilustreze adăugarea de anion precipitant, deci se poate lucra cu log *X* sau cu *p*X. Se trasează

dreptele care redau comportamentul fiecărui cation cu punctul ce indică concentrația în X la care se începe precipitarea atunci cînd pentru complexul X_nM se atinge concentrația $[X]=\frac{K_s}{[M]^{1/n}}$.

Dreapta fiecărui cation împarte diagrama în două părți: în stînga dreptei se află zona în care concentrația în anion precipitant nu este suficientă pentru formarea solidului. Concentrația inițială este redată printr-o paralelă la abscisă.

În dreapta punctului de sistem se află zona în care precipitatul format este în echilibru cu soluția saturată, iar dreapta respectivă are panta — n. Considerînd o soluție ce conține trei cationi A, B și C ce formează precipitatele AX, BX_2 și CX_3 se calculează principalele caracteristici ale echilibrelor (tabelul 7.13) și cu datele obținute se trasează diagrama (fig. 7.40).

Tabelul 7.13

Exemple teoretice de precipitare fracționată

Concentrația cationului	Precipitatul	K_S	Expresia dreptei *1*	Punctul sistemului	Expresia dreptei *2*
A^+ 10^{-2} M	AX	$[A^+][X^-]=$ $=10^{-11}$	$\log[A^+]=2$	$\log[X^-]=-9$	$\log[A^+]=$ $=11-\log[X]$
B^{++} $5\cdot10^{-3}$ M	BX_2	$[B^{2+}][X^-]^2=$ $=10^{-12}$	$\log[B^{2+}]=$ $=-2{,}3$	$\log[X^-]=$ $=-4{,}84$	$\log[B^{2+}]=$ $=-12-2\log[X]$
C^{3+} 10^{-3} M	CX_3	$[C^{3+}][X^-]^3=$ $+10^{-20}$	$\log[C^{3+}]=-3$	$\log[X^-]=$ $=-5{,}66$	$\log[C^{3+}]=$ $=-20-3\log[X]$

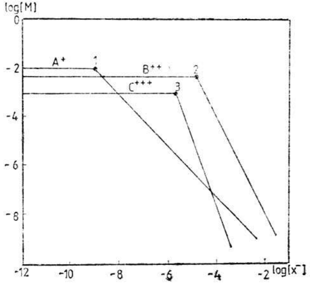


Fig. 7.40. Diagrama logaritmică a variabilei principale pentru precipitarea fracționată a cationilor A^+, B^{2+}, C^{3+} cu anionul X^-.

Cînd concentrația anionului precipitant X a atins valoarea 10^{-9} (neglijînd diluția) începe precipitarea complexului AX (punctul *1*). Conti-

nuînd adăugarea de X^- pînă la valoarea $10^{-5,66}$ începe precipitarea CX_3 (punctul *3*). În acest moment concentrația lui A^+ este

$$[A^+]=\frac{10^{-11}}{10^{-5,66}}=10^{-5,34} \text{ m}$$

și deci în soluție mai există o cantitate de A^+ egală cu $\frac{10^{-5,34}}{10^{-2}}\cdot 100=0,04\%$.
Cei doi cationi A și C se pot deci separa prin precipitare. În punctul *3* începe precipitarea C^{3+} care va fi practic fără A^+ pînă se atinge punctul *2* unde $\log [X^-]=-4,84$ cînd începe să precipite B. Domeniul în care precipită CX_3 pur este cuprins între $10^{-5,85}$ și $10^{-4,84}$. Ținînd seama de concentrația inițială de C^{3+} în soluție va rămîne

$$[C^{3+}]=\frac{10^{-20}}{(10^{-4,84})^3}=10^{-5,48} \text{ m};\quad \frac{10^{-5,48}}{10^{-3}}\cdot 100=0,33\%.$$

Începînd cu punctul *2* pentru care $\log [X]=-4,84$ precipită BX_2 practic liber de impuritățile AX și CX_3. Diagrama este deci reprezentativă pentru separări prin precipitare, putîndu-se prezice condițiile obținerii fiecărui precipitat. Se pot efectua considerații generale asupra celor de mai sus astfel:

— cînd cele două precipitate au stoechiometrie identică, precipită primul, compusul cu produs de solubilitate mai mic; în cazul stoechiometriei diferite nu se mai poate prezice care va precipita primul, deoarece nu se pot compara solubilitățile a doi compuși pe baza produselor lor de solubilitate;

— din panta celei de-a doua drepte se deduce că pe măsură ce stoechiometria va fi mai mare, posibilitățile de separare sînt mai mari;

— este de amintit că diagramele prezentate au o valoare teoretică deoarece nu se iau în considerare fenomenele secundare care pot interveni, cum ar fi coprecipitarea și formarea de cristale mixte, care alterează parțial considerațiile teoretice deduse din aceste diagrame.

Influența pH-ului asupra solubilității. Influența concentrației protonilor din soluție asupra solubilității unui compus insolubil se manifestă cu deosebire atunci cînd compusul provine de la un acid slab sau de la o bază slabă și deci concentrația în anion precipitant va depinde de pH. În acest caz diagramele utilizate sînt de forma $\log S=f(pH)$, distingîndu-se deci de cele logaritmice tipice. Pentru a le construi se utilizează expresiile produsului de solubilitate al precipitatului și constantele echilibrului acid-bază în care este implicat anionul precipitant. Practic în nici un caz nu se obțin expresii algebrice logaritmice care corespund în reprezentare grafică la o dreaptă, din care cauză aceste diagrame sînt puțin practice deoarece nu pot fi construite în mod automat cu ajutorul computerelor.

Un exemplu tipic îl reprezintă solubilitatea sulfurilor metalice de tip MS în funcție de pH, în care caz în locul termenului de solubilitate se utilizează cel de *solubilitate aparentă*.

Echilibrele implicate sînt următoarele:

$$MS \rightleftharpoons M^{2+}+S^{2-} \qquad H_2S=SH^-+H^+ \qquad HS^-=S^{2-}+H^+$$

$$K_S=[M^{2+}][S^{2-}] \qquad K_{a1}=\frac{[SH^-][H^+]}{[H_2S]}=10^{-7} \qquad K_{a2}=\frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]}=10^{-13}.$$

Solubilitatea aparentă este

$$S=[M^{2+}]=[S^{2-}]+[SH^-]+[H_2S]=C_t$$

unde C_t este concentrația totală în sulfură din soluția precipitatului. Produsul solubilității aparente va fi:

$$K_S=[M^{2+}]\cdot C_t.$$

Expresia fracțiilor molare ale speciilor ce intervin în echilibrul acid-bază se știe că este $X_0=[S^{2-}]/C_t$, de unde:

$$[S^{2-}]=K_S=\frac{[M^{2+}][S^{2-}]}{X_0}=\frac{K_0}{X_0}$$

Separînd și logaritmînd, se obține:

$$\log S=\frac{1}{2}\log K_S+\frac{1}{2}\log\frac{1}{X_0}=\frac{1}{2}\log K_S+\frac{1}{2}\log\left[1+\frac{[H^+]}{K_{a1}}+\frac{[H^+]^2}{K_{a1}\cdot K_{a2}}\right]$$

Reprezentarea $\log S=f(p\text{H})$ este o curbă care se trasează corect punct cu punct, dînd diferite valori pH-ului. Se pot introduce însă unele simplificări care ușurează reprezentarea grafică. Astfel, cînd pH este mai mic ca 7, primele două sume din paranteză sînt neglijabile și expresia devine

$$\log S-\frac{1}{2}\log K_S-\frac{1}{2}\log K_{al}\cdot K_{a2}+\log[H^+]=\frac{1}{2}\log\frac{K_S}{K_{a1}\cdot K_{a2}}-p\text{H}$$

ceea ce corespunde la o dreaptă de pantă —1 și ordonata la origine de $\frac{1}{2}\log\frac{K_S}{K_{a2}\cdot K_{a2}}$.

În cazul în care pH este cuprins între 7 și 13, sumele extreme se pot neglija față de termenul central și se obține:

$$\log S=\frac{1}{2}\log K_S-\frac{1}{2}\log K_{a2}+\frac{1}{2}\log[H^+]=\frac{1}{2}\log\frac{K_S}{K_{a2}}-\frac{1}{2}p\text{H}$$

adică expresia unei drepte de pantă $-\frac{1}{2}$ și ordonata la origine de $\frac{1}{2}\log\frac{K_S}{K_{a2}}$.

În sfîrșit, pentru pH superior lui 13, ultimii doi termeni se neglijează față de primul și deci:

$$\log S=\frac{1}{2}\log K_S$$

adică o dreaptă orizontală. Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 7.41.

Graficul redat în figura 7.41 reprezintă solubilitatea unei sulfuri metalice ipotetice în funcție de pH. Liniile reprezentate nu redau corect dependența solubilității de pH, mai ales în punctele pentru care $pH=pK_{a1}$ și $pH=pK_{a2}$ unde doar curbele exprimă corect această dependență și aceasta din cauza aproximațiilor efectuate în trasarea dreptelor (de exem-

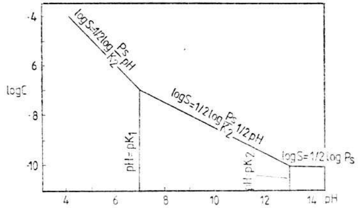


Fig. 7.41. Diagrama de solubilitate pentru o sulfură metalică teoretică MS cu $K_s=10^{-20}$, în funcție de pH.

plu în apropierea de $pH=pK_{a1}=7$ nu se poate neglija concentrația în ioni SH^- deoarece aici $[H_2S]=[HS^-]$).

Influența complexării asupra solubilității. Prezența unui ligand care formează complecși cu cationul participant la echilibrul de precipitare favorizează solubilitatea.

Drept exemplu se alege acțiunea amoniacului asupra precipitatelor halogenurilor de argint. Constantele de echilibru care reglează aceste echilibre sînt

$K_S(AgCl)=1{,}8\cdot10^{-10}$ $\qquad K_S(AgI)=8{,}3\cdot10^{-17}$

$K_S(AgBr)=5{,}0\cdot10^{-13}$ $\qquad K_f=[Ag(NH_3)_2]^+=1{,}7\cdot10^7.$

Notînd cu X^- ionul de halogenură, reacțiile de solubilizare vor fi:

$$AgX+2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + X^-, \qquad K=\frac{[X^-]\,[Ag(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2}$$

Dacă această expresie se multiplică și se divide cu concentrația ionilor de argint liberi în soluție, se constată că:

$$K=K_S\cdot K_f$$

deci *constanta de solubilizare este egală cu produsul dintre produsul de solubilitate și constanta de formare a complexului.* De o manieră strictă solubilitatea va fi însă

$$S=[X^-]=[Ag^+]+[Ag(NH_3)^+]+[Ag(NH_3)_2^+]$$

dar se presupune că nu se formează nici o specie intermediară de complecşi şi că ionii de argint din soluţie sînt într-o cantitate neglijabilă, ceea ce este adevărat cînd concentraţia în amoniac este mare şi deci

$$S=[X^-]=[Ag(NH_3)_2^+]$$

Înlocuind S din expresia constantei K

$$S \cdot S=K[NH_3]^2=K_S \cdot K_f \cdot [NH_3]^2$$

Logaritmînd şi separînd variabilele se obţine

$$\log S=\frac{1}{2}\log K_S \cdot K_f - pNH_3$$

ceea ce în reprezentare grafică conduce la o dreaptă de pantă —1 şi ordonată la origine $\frac{1}{2}\log K_S \cdot K_f$ reprezentată în figura 7.42.

Se observă că la valori mari de pNH_3 deci la concentraţii mici de amoniac, reprezentarea grafică nu mai este o linie dreaptă deoarece în acest caz concentraţiile în Ag^+ şi în $[AgNH_3]^+$ au semnificaţie şi nu mai pot fi neglijate. Liniile tind asimptotic către o solubilitate minimă deci spre $\log S=\frac{1}{2}\log K_S$ cînd concentraţia în amoniac tinde spre zero deci pNH_3 tinde către infinit.

Amfoterie. Amfoteria în reacţiile cu formare de precipitate constituie un caz special al influenţei formării de combinaţii complexe asupra solubilităţii precipitatului.

S-a discutat cazul tipic al clorurii de argint. Dacă unei soluţii ce conţine ioni argint Ag^+ se adaugă ioni clorură Cl^- se provoacă formarea precipitatului de AgCl; adăugarea în continuare de ioni clorură conduce la dizolvarea parţială a precipitatului deoarece se formează ioni complecşi $[AgCl_2]^-$ solubili în apă. În acest caz solubilitatea AgCl se modifică şi se calculează solubilitatea aparentă. Dar pentru a descrie complet aceste echilibre este necesar să se cunoască cantitatea de AgCl dizolvată în soluţie dar nedisociată şi nici precipitată, deci $AgCl_{aq}$, care se mai denumeşte *solubilitate intrinsecă, S*. Se reamintesc echilibrele din soluţie şi constantele lor.

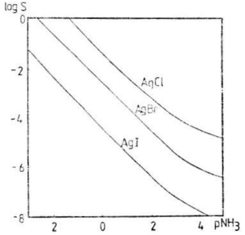


Fig. 7.42. Diagrama solubilităţii halogenurilor de argint în funcţie de concentraţia amoniacului.

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{aq} \qquad AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$AgCl_{aq} + Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_2]^-$$

$$K_S=[Ag^+][Cl^-]; \quad K_1=\frac{[AgCl_{aq}]}{[Ag^+][Cl^-]}=\frac{S^0}{K_S}=3 \cdot 10^3; \quad K_2=\frac{[Ag][Cl_2]^-}{[Cl^- AgCl_{aq}]}=56.$$

Solubilitatea precipitatului va fi dată de expresia

$$S=[Ag^+]+[AgCl_{aq}]+[AgCl_2]^-=\frac{K_S}{[Cl^-]}+S^\circ+S^\circ K_2[Cl^-]$$

$$S=\frac{K_S}{[Cl^-]}+K_S\cdot K_1+K_S\cdot K_1\cdot K_2[Cl^-]=K_S\left[\frac{1}{[Cl^-]}+K_1+K_1\cdot K_2[Cl^-]\right]$$

Din această expresie se deduc concluzii interesante reprezentate în diagrama $\log S=f(pL)$ din figura 7.43.

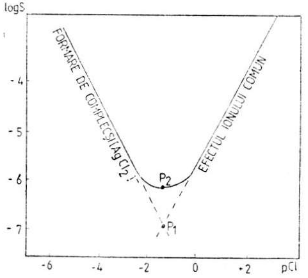


Fig. 7.43. Diagrama de solubilitate pentru sistemul argint-clorură Ag^+/Cl^-.

1. La o concentrație mică în ioni clorură Cl^- termenii doi și trei din relație pot fi neglijați comparativ cu primul termen și solubilitatea este

$$S=\frac{K_S}{[Cl^-]} \quad \log S=\log K_S+pCl$$

expresie ce corespunde la o dreaptă de pantă +1 și ordonata la origine $\log K_S$. Este zona corespunzătoare influenței ionului comun. Crescînd concentrația în clorură (deci o scădere a pCl) solubilitatea precipitatului scade.

2. La o concentrație ridicată în Cl^- termenii 1 și 2 sînt neglijabili față de al treilea termen al relației și solubilitatea se calculează acum după:

$$K=K_s\cdot K_1\cdot K_2\ [Cl^-] \qquad \log S=\log K_S\cdot K_1K_2-pCl$$

care apare în diagramă ca o dreaptă de pantă —1 și ordonata la origine $K_SK_1K_2$. Această zonă corespunde efectului de redizolvare a precipitatului cu formare de combinații complexe.

3. Solubilitatea minimă va fi dată de intersecția celor două drepte menționate anterior, punctul P_1, dar această supoziție nu este corectă deoarece aproximațiile utilizate în trasarea celor două drepte nu mai sînt

valabile la o concentrație intermediară în ioni clorură. Solubilitatea minimă se calculează riguros, cînd prima derivată a expresiei devine egală cu zero

$$\frac{dS}{d[Cl^-]} = -\frac{K_S}{[Cl^-]^2} + 0 + K_S \cdot K_1 \cdot K_2 = 0.$$

de unde se deduce concentrația în Cl^- corespunzătoare solubilității minime

$$[Cl^-] = (K_1 K_2)^{-1/2}$$

iar solubilitatea minimă a precipitatului va fi:

$$S_{min} = \frac{K_S}{(K_1 \cdot K_2)^{-1/2}} + S^\circ + K_S \cdot K_1 \cdot K_2 (K_1 \cdot K_2)^{-1/2}$$

$$S_{min} = S^\circ + 2K_S (K_1 \cdot K_2)^{-1/2}$$

obținîndu-se punctul P_2 care corespunde la o solubilitate minimă corectă, avînd aceeași abscisă ca punctul P_1 dar o altă ordonată. Cum este logic de presupus, în jurul punctului solubilității minime dreptele se transformă în curbe.

Diagramele astfel obținute au mare utilitate practică.

7.4. ECHILIBRE COMPETITIVE

Reprezentarea grafică a echilibrelor competitive necesită diagrame ternare pentru cazul reacțiilor competitive acid-bază, redox și de complexare sau diagrame cuaternare la intervenția suplimentară a formării unui precipitat. Astfel de diagrame sînt dificil de realizat și de urmărit. În practică utilizarea diagramelor binare, plane, suficient de reprezentative este de cele mai multe ori deplin satisfăcătoare.

7.4.1. COMPETIȚIE PROTONI—ELECTRONI

În acest caz se vor prezenta diagramele care redau variația *E* odată cu modificarea *p*H-ului mediului, deci la echilibrele redox în competiție cu echilibrele acid-bază.

Diagramele $E = f(pH)$ reprezintă o reprezentare concisă, conținînd o mulțime de date care permit să deducem comportamentul redox și acid-bază al unui element. Se vor ilustra cu diagrame trei cazuri tipice: al unui sistem metal-cation-hidroxid: Ag°—Ag^+—AgOH, acela al unui sistem amfoter: Zn°—Zn^{2+}—$Zn(OH)_2$—ZnO_2^{2-} și al unui sistem anionic tipic: Cl_2—HClO, ClO^-, Cl^-.

Sistem Ag°—Ag^+—AgOH, pentru care $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag^\circ$ și în care variația concentrației în protoni atrage formarea precipitatului de AgOH:

$$Ag^+ + OH^- \rightleftharpoons AgOH\downarrow$$
$$[Ag^+] \cdot [OH^-] = K_S = 10^{-7,71} \qquad (7.63)$$

Logaritmind relația (7.63) și cum $[OH^-]=\frac{10^{-14}}{[H^+]}$, se obține:

$$\log [Ag^+]=14-7,71-pH=6,29-pH \qquad (7.64)$$

Presupunînd o concentrație de ioni argint de 0,1 m, pH-ul de precipitare se deduce din (7.64).

$$pH=6,29+1=7,29$$

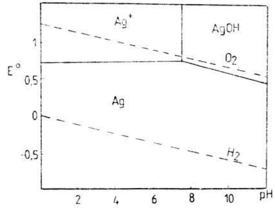


Fig. 7.44. Diagrama potențial redox/ pH pentru sistemul Ag^+ 0,1 m.

În diagrama redată în figura 7.74, la pH=7,29 apare o linie verticală deoarece este independentă de potențial și care separă domeniul de existență al speciilor Ag^+ de cel al AgOH și indică începerea precipitării AgOH la depășirea pH-ului de 7,29.

Linia orizontală din diagramă se deduce din aplicarea relației *Nernst* sistemului $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag°$ cu $E°=0,799$ V și $[Ag^+]=0,1$, deci

$$E=E°+0,059 \log [Ag^+]=$$
$$=0,799-0,059=0,740 \text{ V}$$

orizontala exprimă faptul că potențialul sistemului nu depinde de pH pînă la pH=7,29 și că la un potențial mai mic decît 0,7 V argintul va precipita sub formă metalică (se reduce). Domeniul rectangular din diagramă redă coordonatele în care există în soluție ionii de argint. În afara acestui dreptunghi există speciile solide Ag° și AgOH a căror linie de demarcație se stabilește ținîndu-se seama că se începe precipitarea AgOH atunci cînd:

$$[Ag^+]\cdot[OH^-]=K_S=10^{-7,71}$$

$$\log\ [Ag^+]=6,29-pH$$

dar cum ionii de Ag^+ pot schimba și electroni

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag° \text{ cu } E°=0,799 \text{ și } E=E°+0,059 \log [Ag^+]$$

rezultă

$$6,29-pH=\frac{E-E°}{0,059}$$

$$E=1,17-0,059\ pH$$

care este o dreaptă de pantă —0,059 și ordonata la origine de 1,17 care pornește din punctul de coordonate pH=7,29 și E=0,74 și indică favorizarea precipitării hidroxidului cînd crește pH-ul.

În aceste diagrame liniile verticale indică transferul de proton — reacția acid-bază — cele orizontale transferul de electron — reacția redox — iar cele înclinate exprimă transferurile simultane de proton și de electron.

În aceeași diagramă s-au reprezentat, prin linii punctate, caracteristicile redox ale apei: $E=1{,}223-0{,}059\ p\mathrm{H}$ pentru sistemul $O_2+4H^++4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ care se produce în prezența oxigenului din aer la $p=1$ atm și $E=0{,}000-0{,}059\ p\mathrm{H}$ pentru sistemul $2H^++2e^- \rightleftharpoons H_2O$ care reprezintă reducerea apei cu degajare de H_2.

Liniile punctate indică deci *teoretic* domeniul de existență al apei (între linii) și cînd apa poate fi descompusă (în afara liniilor). În practică însă intervin fenomene de supratensiune sau cinetică nefavorabilă a reacțiilor care conduce la o stabilitate a apei în toate domeniile care se reprezintă în diagramă.

Diagrama $E=f(p\mathrm{H})$ pentru soluțiile apoase de clor. Sistemele redox ale clorului și constantele lor sînt:

$$2HClO+2H^++2e^- \rightleftharpoons Cl_2+2H_2O \quad E^0_{1,0}=+1{,}6\ \mathrm{V} \tag{7.65}$$

$$Cl_2+2e^-=2Cl^- \quad E^0_{0,-1}=+1{,}4\ \mathrm{V} \tag{7.66}$$

$$HClO+H^++2e^- \rightleftharpoons Cl^-+H_2O \quad E^0_{1,-1}=+1{,}5\ \mathrm{V} \tag{7.67}$$

(ultimul potențial se deduce din primele două).

Pe de altă parte în soluție există echilibrele de ionizare ale acidului hipocloros

$$HClO \rightleftharpoons ClO^-+H^+ \qquad K_a=\frac{[ClO^-][H^+]}{]HClO]}=10^{-7,5}$$

Se consideră speciile din soluție în concentrație 10^{-2} m.

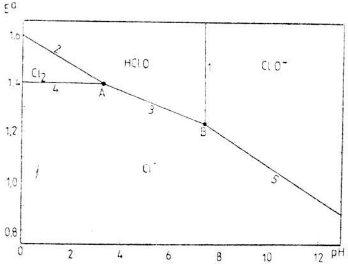


Fig. 7.45. Diagrama potențial redox/pH a soluțiilor de Cl_2 în H_2O.

Liniile din diagrama reprezentată în figura 7.45 se deduc ușor din echilibrele anterioare astfel:

Cînd $[H^+]=K$, $p\mathrm{H}=p\mathrm{K}=7{,}5$ linia *1* redînd $[ClO^-]=[HClO]$.

Este o linie verticală indicînd faptul că la $p\mathrm{H}>7{,}5$ predomină ClO^- și că la $p\mathrm{H}<7{,}5$ predomină HClO molecular dizolvat fizic.

La $pH<7,5$ intervin echilibrele redox (7.65), (7.66), (7.67).

a) $E=E^0_{1,0}+0,03 \log \frac{[HClO]^2}{[Cl_2]}-0,06\ pH$ obținîndu-se un potențial aparent dependent de pH:

$E^a=E^0_{1,0}-0,06\ pH$ linia 2 de pantă $-0,06$ și ordonată la origine de 1,6 V.

b) $E=E^0_{1,-1}+0,03 \log \frac{[HClO]}{[Cl^-]}-0,03\ pH$ de unde

$E^a=E^0_{1,-1}-0,03\ pH$ linia 3 de pantă $-0,03$ și ordonata la origine de 1,5 și care intersectează dreapta 2 în punctul A ce îndeplinește condiția

$$E^0_{1,0}-0,06\ pH=E^0_{1,-1}-0,03\ pH$$

$$pH=\frac{1,6-1,5}{0,03}=3,33.$$

Linia 3 intersectează linia 1 la $pH=7,5$ pentru care potențialul punctului de intersecție B valorează:

$$E^a=1,5-0,03\cdot 7,5=1,28$$

c) $E=E^0_{0,-1}+0,03 \log\frac{[Cl_2]}{[Cl^-]}$ al cărui potențial aparent nu depinde de pH: $E^a=E^0_{0,-1}=1,4$ V, linia 4, de pantă zero și care intersectează liniile anterioare în punctul B cînd pH-ul îndeplinește condiția:

$$1,4=E^0_{1,-1}-0,03\ pH;\quad pH=\frac{1,5-1,4}{0,03}=3,33.$$

La $pH>7,5$ există doar ClO^- care poate schimba electroni cu Cl^- (și nu cu Cl_2 care nu poate exista ca moleculă în aceste condiții de mediu). Se obține:

$$E=E^0_{1,-1}+0,03 \log \frac{[HClO][H^+]}{[Cl^-]}$$

Exprimînd [HClO] în funcție de $[ClO^-]$ care este specia prezentă la acest pH, prin intermediul K rezultă:

$$E=E^0_{1,-1}+0,03 \log \frac{[ClO^-][H^+[}{K}\cdot\frac{[H^+]}{[Cl^-]}$$

Potențialul aparent depinde de pH și are valoarea

$$E^a=E^0_{1\ -1}-0,03 \log K-0,06\ pH=1,73-0,06\ pH.$$

Aceasta este linia 5 de pantă $-0,06$, care pleacă din punctul B.

Din diagramă se deduce că soluțiile apoase de clor vor disproporționa în ioni clorură Cl^- și HClO fiind instabile, ele putînd exista doar în medii acid la $pH<3,3$. Clorul în starea de oxidare $+1$ este mai oxidant în mediu acid unde este stabilizat ca HClO. În mediu alcalin Cl(I) se găsește sub formă de ClO^- și potențialul său de oxidare este mic. Soluțiile apoase de cloruri Cl^- sînt stabile în toate domeniile de pH dacă soluția

este moderat oxidantă. Ele rezistă mai bine la acțiunea oxidanților în mediu acid decît în mediu alcalin, cînd la un pH=12 pot fi oxidate de un mediu cu $E \sim 0,9$ sau mai mare.

Diagrama $E=f(p\text{H})$ a sistemului Zn^0—Zn^{2+}—$Zn(OH)_2$—ZnO_2^{2-}. Cele mai importante echilibre redox și acid-bază la care participă speciile zincului sînt:

$$Zn^{2+}+2e^- \rightleftharpoons Zn^\circ \qquad E^\circ=-0,76 \text{ V} \qquad (7.68)$$

$$Zn^{2+}+2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2 \qquad K_s=4,5\cdot 10^{-17} \qquad (7.69)$$

$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons ZnO_2^{2-}+2H^+ \qquad K=10^{-27,5} \qquad (7.70)$$

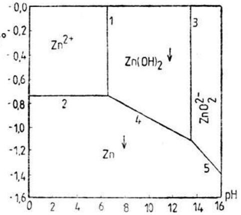


Fig. 7.46. Diagrama potențial redox/pH pentru soluții de Zn^{2+} 0,1 m.

Figura 7.46 reprezintă diagrama E—pH a zincului. Ecuațiile care conduc la trasarea liniilor sînt următoarele:

Linia *1*: Zn^{2+} 1,0 m precipită cînd $[OH^-]=\sqrt{K_S}=10^{-8,5}\cdot p\text{H}=6,5$. La un $p\text{H}<6,5$ speciile active în transfer de electroni sînt Zn^{2+} și Zn°.

Linia *2*: $E=E^\circ=-0,76$ V.

Linia *3*: Precipitarea ZnO_2^{2-} începe la același pH la care începe dizolvarea $Zn(OH)_2$:

$$[ZnO_2^{2-}][H^+]^2=K=10^{-2,75}; \quad [ZnO_2^{2-}]=1 \text{ m și deci } p\text{H}=13,75.$$

Linia *4*: Între $6,5<p\text{H}<13,75$ există precipitatul de $Zn(OH)_2$ și speciile Zn^{2+} și Zn° din echilibrele precedente. De aici rezultă

$$E=E^\circ+0,03 \log [Zn^{2+}]=E^\circ+0,03 \log \frac{K_s[H^+]^2}{K_w^2}$$

$$E=-0,41-0,06\ p\text{H}.$$

Linia *5*: Specii electronoactive la $p\text{H}>13,75$ sînt Zn° și Zn^{2+} proporționale în soluția 1,0 m în ZnO_2^{2-}. Relația între Zn^{2+} și ZnO_2^{2-} se poate obține din ecuațiile (7.83) și (7.84):

$$\frac{K}{K_S}=\frac{[ZnO_2^{2-}][H^+]^2}{[Zn^{2+}][OH^-]^2}=\frac{[ZnO_2^{2-}]}{[Zn^{2+}]}\cdot\frac{[H^+]^3}{K_w^2}$$

$$[Zn^{2+}]=\frac{K_S\cdot 1[H^+]^4}{K\cdot K_w^2}=\frac{[H^+]^4}{10^{-39,1}}$$

$$E=E^\circ+0,03 \log [Zn^{2+}]=E^\circ+0,03 \log \frac{[H^+]^4}{10^{-39,1}}$$

$$E=0,41-0,12\ p\text{H}.$$

Diagrama demonstrează că zincul metalic este un agent reducător puternic la orice pH, în principal la pH-uri mari. Ionii de zinc, Zn^{2+}, sînt stabili doar în soluții acide, în cele neutre încep să hidrolizeze. Soluțiile de zincați sînt stabile la alcalinități puternice ale mediului și precipită ca hidroxid dacă condițiile de pH sînt moderate. Hidroxidul de zinc este amfoter deoarece se dizolvă atît în medii acide cît și în cele bazice.

Este cazul să se precizeze că diagramele prezentate sînt diagrame teoretice deoarece ignoră existența speciilor intermediare care apar în practica experimentală, cum ar fi sărurile bazice, sau, de asemenea, neglijează aspectele cinetice care sînt importante în multe procese redox. Dar utilitatea practică a acestor diagrame este de necontestat atît în studiul și vizualizarea echilibrelor unui element, cît și în practica de laborator sau industrială.

Diagrame $E=f(pH)$ în prezența unui agent complexant precipitant. *Cazul 1:* concentrația ionului complexant este constantă, egală cu 10^{-3} m. Să considerăm speciile argintului care participă la transfer de electron în prezența unei cantități 10^{-3} m ioni clorură. Concentrația maximă de Ag^+ în soluție va fi:

$$[Ag^+]=\frac{K_S}{[Cl^-]}=\frac{10^{-9,75}}{10^{-3}}=10^{-6,75} \qquad (7.71)$$

și potențialul redox:

$$E=E^\circ+0{,}059 \log [Ag^+]=0{,}799+0{,}059\cdot(-6{,}75)=0{,}40 \text{ V}.$$

Se obține astfel o orizontală a schimbului de electroni dintre Ag° și Ag^+ în vecinătatea precipitatului de AgCl, așa după cum se poate observa și din diagrama prezentată în figura 7.47.

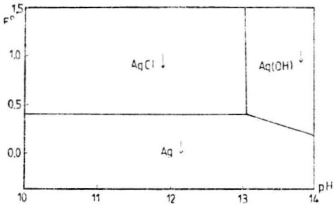


Fig. 7.47. Diagrama potențial redox/pH pentru argint în prezența Cl^- 10^{-3} m.

pH-ul necesar pentru a precipita AgOH se obține plecîndu-se de la relația (7.71), prin substituirea în expresia constantei a produsului de solubilitate al hidroxidului.

$$[Ag^+][OH^-]=K_s=10^{-7,71}; \quad [OH^-]=\frac{10^{-7,7}}{10^{-6,75}}=10^{-0,96}; \quad pH=13{,}04$$

obținîndu-se linia verticală din diagramă, linie care intersectează pe cea orizontală în punctul A de coordonate 13,04 și 0,40. Linia de transfer electronic dintre $Ag^{\circ}\downarrow$ și $AgOH\downarrow$ se deduce considerînd ionii de argint care provind din precipitatul de AgOH și substituindu-i în ecuația lui *Nernst:*

$$E=0{,}799+0{,}059\ \log\frac{K_s}{[OH^-]}=0{,}799+0{,}059\ (-7{,}71+pOH)$$

$$E=0{,}799-0{,}45+0{,}059\cdot 14-0{,}059\ pH$$

$$E=1{,}17-0{,}059\ pH.$$

Linia este de pantă — 0,059.

Diagrama demonstrează că prezența ionilor clorură Cl^- micșorează capacitatea oxidantă a ionilor argint Ag^+, în același timp ridicînd spre pH-uri mai alcaline precipitarea hidroxidului, fapte ce rezultă prin compararea celor două diagrame prezentate anterior.

Cazul 2: concentrația oarecare a unui agent complexant. Acest caz este echivalent cu studiul influenței unui agent precipitant asupra echilibrelor de complexare. Se ia drept exemplu sistemul unei soluții 0,1 m de Ag (I) în soluție tamponată la pH=10.

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag \qquad E=0{,}799\ V.$$

Adiția de ioni clorură provoacă precipitarea AgCl:

$$Cl^- + Ag^+ \rightleftharpoons AgCl \qquad K_S=10^{-9{,}75}$$

pentru că potențialul nu variază.

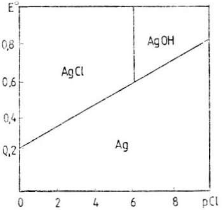


Fig. 7.48. Diagrama potențial redox/pH pentru sistemul Ag^+ 0,1 m la pH=10.

Figura 7.48 reprezintă grafic aceste echilibre $E=f(pCl)$

$$E=E^{\circ}+0{,}059\ \log\ [Ag^+]$$

$$[Ag^+]=\frac{K_s AgCl}{[Cl^-]}=\frac{10^{-9{,}75}}{[Cl^-]}$$

și deci $E=0{,}222+0{,}059\ pCl$, linia de pantă + 0,059 care exprimă transferul de electroni între $AgCl\downarrow$ și $Ag^{\circ}\downarrow$ prin intermediul ionilor Ag^+ pro-

veniți dintr-o slabă disociere a precipitatului. Cum pH este constant=10, ionii Ag^+ vor fi precipitați ca AgOH, deoarece pH-ul la care precipită o soluție 0,1 m de Ag^+ este:

$$[OH^-]=\frac{K_s AgOH}{[Ag^+]}=\frac{10^{-7,71}}{0,1}=10^{-6,71}; \qquad pH=7,29.$$

Concentrațiile de Cl^- la care solidele AgOH și AgCl se găsesc în echilibru la pH=10 sînt

$$\frac{K_S AgOH}{K_S AgCl}=\frac{[OH^-]}{[Cl^-]}=\frac{10^{-7,71}}{10^{-9,75}}=\frac{10^{-4}}{[Cl^-]}$$

$$[Cl^-]=10^{-6,04}; \qquad pCl=+6,04$$

obținîndu-se linia verticală a transferului la pH=10.

Din diagramă se observă că linia de echilibru la interfaza AgOH — Ag are aceeași pantă ca cea a echilibrului AgCl — Ag. Sistemul devine mai puțin oxidant pe măsură ce crește concentrația de ioni clorură, deci la pCl mai mic.

Diagrama $E=p(pH)$ în prezența unui agent complexant neprecipitant. Păstrînd diagrame binare se poate urmări influența unui agent complexant tipic cum este amoniacul, asupra echilibrelor redox în funcție de pH.

Se consideră sistemul format din Ag(I) în soluție 0,1 m în prezența unei concentrații constante de NH_3 0,1 m. Echilibrele ce intervin și constantele lor sînt:

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag^\circ \qquad E^\circ=0,799 \text{ V} \qquad (7.72)$$

$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)]^+ \qquad K_1=10^{3,32} \qquad (7.73)$$

$$[Ag(NH_3)]^+ + NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ \qquad K_2=10^{3,92} \qquad (7.74)$$

$$Ag^+ + OH^- \rightleftharpoons AgOH\downarrow \qquad K_S=10^{-7,71} \qquad (7.75)$$

$$K=K_1 \cdot K_2=10^{7,24}=\frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]}$$

unde K, K_1 și K_2 sînt constantele de formare ale complecșilor corespunzători, dintre care se consideră doar $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Cum complexul obținut este suficient de stabil, se acceptă:

$[Ag(NH_3)_2]^+=C_a=0,1$ m, iar dacă $[NH_3]=0,1$ m rezultă

$$[Ag^+]=\frac{0,1}{10^{7,24}\cdot 0,1^2}=10^{-6,24} \text{ m},$$

aceasta fiind concentrația ionului Ag^+ liber, necomplexat.

În aceste condiții potențialul redox va avea valoarea:

$$E=0,799+0,059 \log 10^{-6,24}=0,43 \text{ V},$$

acesta fiind noul potențial al echilibrului dintre speciile Ag° și Ag^+ care este redat de linia orizontală din diagrama prezentat în figura 7.49. Pen-

tru această concentrație de argint liber, noul pH la care va precipita AgOH va fi:

$$[OH^-]=\frac{K_S}{[Ag^+]}=\frac{10^{-7,71}}{10^{-6,24}}=10^{-0,47}, \qquad pH=13,59$$

redat prin linia verticală din diagramă și ea exprimă echilibrul între speciile $[Ag(NH_3)_2]^+$ și AgOH. Linia care redă echilibrul

$$AgOH+e^- \rightleftharpoons Ag^\circ+OH^-$$

se deduce din expresiile (7.72) și (7.75).

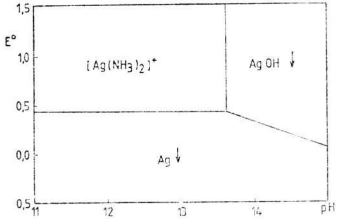


Fig. 7.49. Influența formării complecșilor asupra potențialului redox a sistemului Ag^+/Ag la o concentrație de Ag^+ 0,1 m, în prezența de amoniac în concentrație liberă de 0,1 m.

Din (7.72): $E=0,799+0,059 \log [Ag^+]$.

Din (7.75): $[Ag^+]=K_S/[OH^-]$; $\log [Ag^+]=6,29-pH$.

Combinînd se obține:

$$6,29-pH=\frac{E-0,799}{0,059}$$

$$E=1,17-0,059\ pH.$$

Figura 7.50 demonstrează că agentul complexant face sistemul mai reducător, trecînd de la un potențial redox de 0,7 V la unul de 0,4 V, crescînd în același timp pH-ul de precipitare a AgOH de la 7,29 la 13,59.

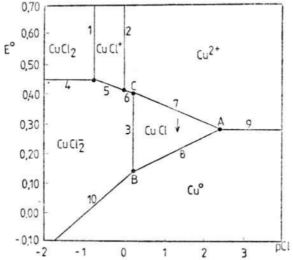


Fig. 7.50. Diagrama potențial redox/ /pCl pentru sistemul Cu^+/Cl^-; concentrațiile cuprului sînt de 10^{-2} m.

Comparînd diagramele din fig. 7.49 și cu cea din figura 7.48 se poate urmări influența agentului complexant NH_3 și efectul agentului precipitant Cl^- asupra sistemului Ag(I) în multe privințe. În ambele cazuri ionul de argint Ag^+ devine mai puțin oxidant și se stabilizează în funcție de *p*H, în sensul că hidroxidul nu mai precipită pînă nu se ating valori mari, puternic alcaline, ale *p*H-ului (tabelul 7.14).

Tabelul 7.14

Solubilitatea halogenurilor de argint în medii complexante de concentrație

Compus greu solubil	pK_S	Ion complex	pK	S [mol·l^{-1}]
AgI	16,1	$[Ag(CN)_2]^-$	20,7	$2\cdot10^2$
AgI	16,1	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	12,8	$2\cdot10^{-2}$
AgI	16,1	$[Ag(NH_3)_2]^+$	7,2	$3,5\cdot10^{-5}$
AgBr	12,3	$[Ag(NH_3)_2]^+$	7,2	$3\cdot10^{-3}$
AgCl	9,7	$[Ag(NH_3)_2]^+$	7,2	$5,3\cdot10^{-2}$

7.4.2. COMPETIȚIE LIGANZI—ELECTRONI

Se consideră sistemul redox al cuprului în prezența de ioni clorură care, desigur, vor modifica proprietățile redox deoarece cu ionii clorură speciile cuprului pot forma atît complecși cît și precipitate. Echilibrele implicate și constantele lor sînt următoarele:

$$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu; \quad E^0_{1,0} = 0{,}52\ V, \quad E = E^0_{1,0} + 0{,}059 \log [Cu^+] \tag{7.76}$$

$$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+; \quad E^0_{2,1} = 0{,}15\ V; \quad E = E^0_{2,1} + 0{,}059 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} \tag{7.77}$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu°; \quad E^0_{2,0} = 0{,}03 \log [Cu^{2+}]; \quad E = E^0_{2,0} + 0{,}059 \log [Cu^+] \tag{7.78}$$

Complecși de cupru (I)

$$Cu^+ + Cl^- \rightleftharpoons CuCl \downarrow \qquad K_S = [Cu^+]\cdot[Cl^-] = 10^{-6,7} \tag{7.79}$$

$$CuCl \downarrow + Cl^- \rightleftharpoons [CuCl_2]^- \qquad K = \frac{[CuCl_2^-]}{[Cl]} = 10^{-2,2} \tag{7.80}$$

Complecși de cupru (II):

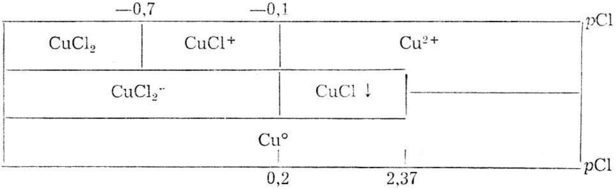
$$Cu^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons [CuCl^+] \qquad K = \frac{[CuCl^+]}{[Cu^+][Cl^-]} = 10^{-0,1} \tag{7.81}$$

$$CuCl^+ + Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2 \qquad K = \frac{[CuCl^+]}{[CuCl^+][Cl^-]} = 10^{-0,7} \tag{7.82}$$

Liniile de transfer a Cl^- independente de *E*, deci verticale, sînt:

linia *1* $[CuCl^+] = [CuCl_2]$ la *p*Cl = —0,7 (după 7.82)
linia *2* $[CuCl^+] = [Cu^{2+}]$ la *p*Cl = —0,1 (după 7.81)
linia *3* $[CuCl_2^-] = 10^{-2}$ la *p*Cl = +0,2 (după 7.79).

Valorile acestea de pCl delimitează regiunile din diagramă între care se vor produce transferuri de electroni conform cărora se deduce următoarea schemă:



Se pot deduce ecuațiile fiecărei linii ce trebuie reprezentate în diagrama $E=f(p\text{Cl})$ din figura 7.50, considerînd o concentrație de cupru în soluție de 10^{-2} m.

a) Transfer $CuCl_2+e^- \rightleftharpoons CuCl_2^-$ care se realizează la $p\text{Cl}\leqslant -0{,}7$. Exprimăm $[CuCl_2]$ și $[CuCl_2^-]$ în funcție de Cu^{2+} și de Cu^+ și substituim în ecuația (7.78). Efectuînd înmulțirea relațiilor (7.81) și (7.82) se obține

$$\frac{[CuCl_2]}{[Cu^{2+}][Cl^-]}=10^{-0,6}; \quad [Cu^{2+}]=\frac{[CuCl_2]}{[Cl^-]^2}=10^{0,6}.$$

Efectuînd împărțirea relației (7.81) la relația (7.82) se obține:

$$\frac{[Cu^{2+}][Cl^-]^2}{[CuCl_2^-]}=10^{-4,5}; \quad [Cu^+]=\frac{[CuCl_2^-]}{[Cl^-]^2}=10^{-4,5}$$

Substituind $[Cu^{2+}]$ și $[Cu^+]$ în relația (7.77) rezultă:

$$E=0{,}15+0{,}059 \log \frac{[CuCl_2]\cdot 10^{0,6}}{[CuCl_2^-]\cdot 10^{-4,5}}$$

și cum în această zonă $[CuCl_2]=[CuCl_2^-]=10^{-2}$ m;

$$E=0{,}15+0{,}059\ (0{,}6+4{,}5)=0{,}45 \text{ V}$$

ceea ce reprezintă o dreaptă de pantă zero și ordonata la origine de 0,45 V (linia *4*).

b) Transfer $CuCl^++e^- \rightleftharpoons CuCl_2^-$ care se efectuează la $-0{,}7<p\text{Cl}<$ $<0{,}1$. Efectuînd împărțirea relației (7.81) prin (7.82) rezultă:

$$[Cu^+]=\frac{[CuCl_2]}{[Cl^-]}\cdot 10^{-4,5}.$$

În această zonă $[CuCl_2^-]$ și $[Cu^+]$ valorează 10^{-2} m.

Substituind în (7.78) valoarea $[Cu^+]$ găsită anterior rezultă:

$$E=0{,}15+0{,}059 \text{ lg } \frac{[Cu^{2+}]}{[CuCl_2]}\cdot 10^{4,5}\,[Cl^-]^2$$

$$E=0{,}15+0{,}27-0{,}118\ p\text{Cl}=0{,}42-0{,}118\ p\text{Cl}$$

obținîndu-se astfel linia *6* de pantă — $2 \cdot 0{,}059 = 0{,}118$ care pornește din dreapta anterioară.

d) Transfer $Cu^{2+} + Cl^- + e^- \rightleftharpoons CuCl \downarrow$

Din relația (7.78) se deduce că:

$$E = 0{,}15 + 0{,}059 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$$

Cum $[Cu^+]$ însumează $CuCl \downarrow$ în disocierea sa, din (7.81)

$$[Cu^+] = \frac{10^{-6{,}7}}{[Cl^-]}$$

și substituind în relația anterioară

$$E = 0{,}15 + 0{,}059 \log \frac{[Cu^{2+}]}{10^{-6{,}7}} \cdot [Cl^-]$$

și cum în această zonă $[Cu^{2+}] = 10^{-2}$ m, se obține:

$$E = 0{,}15 + 0{,}059 \cdot 4{,}7 - 0{,}059\ pCl = 0{,}43 - 0{,}059\ pCl$$

adică linia *7* de pantă — 0,059 care pornește din cea anterioară și se termină în punctul *A*.

e) Transfer $CuCl + e^- \rightleftharpoons Cu^\circ + Cl^-$ ce se realizează prin ionii Cu^+ care conduc la precipitarea CuCl. Din acest motiv, din (7.81) se deduce:

$$[Cu^+] = \frac{10^{-6{,}7}}{[Cl^-]}$$ și substituind în (7.77) rezultă

$$E = 0{,}52 + 0{,}059 \log \frac{10^{-6{,}7}}{[Cl^-]} = 0{,}12 + 0{,}059\ pCl$$

adică linia *8* de pantă $+0{,}059$ care întîlnește linia *3* la un potențial de 0,12 în punctul *B* la $pCl = 0{,}2$ și se termină în punctul *A*.

Punctul *1 A* se determină analitic ținîndu-se seama de faptul că se obține prin intersecția liniilor:

linia *7*: $E = 0{,}43 - 0{,}059\ pCl$

linia *8*: $E = 0{,}12 + 0{,}059\ pCl$.

Deoarece $2E = 0{,}57$; $E = 0{,}29$ pentru care $pCl = 2{,}37$.

Într-o formă similară se pot deduce coordonatele puntelor *B* și *C*. De aici se deduce că transferul dintre $CuCl \downarrow$ și Cu^{2+} și respectiv cu Cu° (reacția de disproporționare a **Cu (I)** se realizează între $0{,}2 < pCl < 2{,}37$; după relația $2CuCl \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu + 2Cl^-$.

f) Transfer $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu^\circ$ se efectuează la $pCl > 2{,}37$.

Din (7.80) se deduce:

$E = 0{,}34 + 0{,}03 \log 10^{-2} = 0{,}28$ V.

linia zero de pantă zero care pornește din punctul *A*.

g) Transfer $CuCl_2^- + e^- \rightleftharpoons Cu^\circ + 2Cl^-$ se produce la $pCl < 0{,}2$ prin intermediul ionilor Cu^+ proveniți din disocierea completă a $CuCl_2^-$. Pen-

tru aceasta se substituie în (7.77) concentrația de $[Cu^+]$ dedusă din (7.81) și (7.82):

$$\frac{[Cu^+][Cl^-]}{[CuCl^-]}=10^{4,5}; \quad [Cu^+]=\frac{[CuCl_2^-]}{[Cl]^{2+}}\cdot 10^{-4,5}.$$

Dar în această zonă $[CuCl_2^-]=10^{-2}$ m, din (7.77) se deduce:

$E=0,52+0,059 \log [Cu^+]=0,52+0,059\,(-6,5)+2\cdot 0,059\ pCl$

$E=0,14+2\cdot 0,059\ pCl$

linia *10* de pantă $2\cdot 0,059$ și ordonata la origine 0,14 V.

Din reprezentarea grafică a acestui echilibru competitiv se deduce că Cu (I) nu există cînd în mediu se află puțini ioni Cl^-, deoarece în acest caz se stabilizează sub formă de precipitat de CuCl și nici atunci cînd în mediu există mari cantități de ioni clorură, deoarece se formează complexul $CuCl_2^-$.

7.5. REACȚII ÎN TOPITURI

Interesul din ce în ce mai mare pe care îl cunoaște studiul topiturilor de săruri în ultimul timp se datorește aplicațiilor industriale de mare importanță ale acestora și anume:

— mediu de reacție pentru reacții în sistem omogen sau eterogen la temperaturi înalte;

— fabricarea electrochimică a metalelor (a celor ușoare în special);

— mediul de precipitare a unor metale rare;

— aplicațiile determinante în siderurgie și mai ales în metalurgia neferoasă ale echilibrelor dintre metale topite și zguri topite;

— depuneri galvanice din săruri topite (ex. zincarea din topitură de $ZnCl_2$);

— prepararea combustibililor nucleari;

— utilizarea topiturilor ca solvenți pentru sărurile de uraniu sau de plutoniu în unii reactorii nucleari;

— topirea deșeurilor radioactive.

7.5.1. STRUCTURA TOPITURILOR

Topiturile de săruri sau de metale și aliaje reprezintă o stare intermediară între starea solidă și cea gazoasă (vapori). Ca și în cazul celorlalte lichide, nu s-a conturat pînă în prezent o teorie generală a structurii topiturilor. Cercetările mai recente, în special utilizarea difracției razelor X, au condus la unele teorii interesante cu rezultate aplicabile în practica experimentală cum sînt: teoria roiurilor sau coloniilor, teoria cvasicristalelor, teoria vacanțelor.

Teoria roiurilor sau coloniilor [17] pornește de la premiza că aranjamentul ordonat al particulelor în lichide nu se limitează doar la vecinii apropiați, ci se extinde la distanțe mai mari, formîndu-se grupări de atomi sau de ioni în care ordinea particulelor este apropiată de cea din

cristale. Aceste grupări se desfac și se refac neîncetat, în funcție de temperatura lichidului care determină și dimensiunea grupării, în general cuprinsă între 1—10 nm.

Teoria cvasicristalelor pleacă de la considerente similare dar apreciază că grupările existente în lichide, cu dimensiuni de cîțiva nm, posedă ordinea particulelor din cristale și au fost denumite *cvasicristale*. Cum la trecerea în stare lichidă, solidele își măresc volumul cu circa 3—10%, rezultă că din rețeaua cristalină se obțin după topire anumite zone în care aranjamentul particulelor este mai puțin ordonat ca în rețea. Se pot deosebi deci două zone în lichid: prima formată din cvasicristale în care oscilarea particulelor în jurul unor centri de oscilație este regulată, iar a doua zonă între cvasicristale în care particulele se mișcă haotic (ca la gaze).

Cvasicristalele nu au limite distincte, de aceea nu pot fi considerate ca faze în sens termodinamic. Crescînd temperatura, dimensiunea cvasicristalelor se micșorează ajungîndu-se ca în apropierea punctului de fierbere să devină predominantă zona haotică. Dar cvasicristalele nu dispar complet nici în stare de vapori. O dovadă o constituie faptul că în vaporii de Ge, Sn, Pb la temperaturi între 1 300—1 700°C s-au găsit ioni complecși formați din 1—7 atomi [18]. La metale ordinea particulelor existentă în apropierea punctului de topire se menține pînă la temperaturi ce depășesc cu 100—300° punctul de topire. La răcirea structura lichidului devine din ce în ce mai ordonată, ceea ce denotă că se realizează o „pregătire" a formării structurii ordonate, de cristal.

Teoria vacanțelor a reprezentat un real progres, ea introducînd noțiunea de *vacanță* (loc vacant) [19]. Se consideră că la încălzirea unor corpuri nu se realizează numai o creștere a distanței dintre atomi ci și apariția unor discontinuități submicroscopice denumite *vacanțe* (locuri libere). Topirea are loc cînd numărul de vacanțe atinge o valoare „critică". Vacanțele nu au formă sau dimensiune determinate; ele pot apare, pot crește, diminua sau dispărea. Distribuția statistică a vacanțelor în interiorul lichidelor este uniformă, iar dimensiunile lor pot fi calculate prin egalarea căldurii latente de vaporizare a lichidului ΔH_v cu lucrul de formare a unei vacanțe [20]:

$$\Delta H_v = 4\pi \sigma r^2 = L_f$$

unde r este raza vacanței, σ este tensiunea superficială a lichidului. Rezultă o dimensiune de aprox. $r \sim 10^{-8}$ cm, deci de ordinul dimensiunilor unor atomi sau ioni.

7.5.2. PROPRIETĂȚILE TOPITURILOR

Metalele și aliajele în stare lichidă nu își modifică mult proprietățile față de solid, fapt confirmat de următoarele date experimentale:

— variația densității la topire este mică, de circa 3%, ceea ce înseamnă că distanța dintre atomi se mărește în medie cu 1%;

— conductibilitatea electrică nu se modifică esențial la majoritatea metalelor, creșterile sau diminuările constatate fiind relativ mici. Doar

la siliciu, germaniu s-a constatat o creștere foarte mare a conductibilității, aceasta ajungînd la valori normale pentru metale în stare solidă;

— căldurile latente de topire și variația entropiei la topire sînt mult mai mici comparativ cu cele de vaporizare, deci topirea nu conduce la o micșorare substanțială a forțelor de coeziune dintre atomi și nici la o creștere apreciabilă a gradului de dezordine a particulelor. Similar se schimbă foarte puțin și valorile căldurilor specifice molare, deci nici agitația termică a particulelor nu se modifică în esență;

— experiențe speciale au scos în evidență faptul că în apropierea temperaturii de topire corpurile metalice solide posedă o anumită fluiditate, iar după trecerea în stare lichidă își mențin într-o măsură proprietățile elastice. Aceasta arată că topirea și solidificarea conduc la o schimbare cantitativă și nu calitativă a proprietăților mecanice ale metalelor.

O importantă modificare la topirea metalelor poate interveni în numărul de coordinație. Spre exemplu *NC* la zinc se schimbă prin topire de la 6 la 10, la bismut de la 3 la 8, la staniu de la 4 la 10, la mercur de la 6 la 12 etc. în timp celelalte metale are loc o micșorare a *NC* cum ar fi la aluminiu de la 12 în solid la 10 în stare lichidă.

O proprietate importantă a topiturilor o reprezintă vîscozitatea și modificarea acesteia, care atrage după sine modificarea coeficienților de difuzie prin topituri și de aici influența asupra vitezelor de reacție.

Topiturile de săruri posedă proprietăți fizico-chimice dependente reciproc de cele din stare solidă și lichidă (dimensiunile și cantitatea relativă de cationi și anioni din rețea, tipul legăturii chimice, polarizarea, tendința de a forma ioni complecși ș.a.).

Conductibilitatea electrică a topiturilor depinde de dimensiunile cationilor care efectuează transportul de curent, iar vîscozitatea topiturii depinde în principal de caracteristicile anionilor. La cloruri se constată o scădere a conductibilității de la LiCl spre CsCl, deci pe măsură ce crește raza cationului. Unele săruri topite ca $MgCl_2$, $AlCl_3$, $ScCl_3$, $LaCl_3$ au conductivități foarte mici datorită formării de ioni complecși mai puțin mobili, prin polarizarea ionilor simpli.

Topiturile sărurilor covalente ca $TiCl_4$ sau $SiCl_4$ nu conduc curentul electric.

Potențialele de electrod în topituri sînt diferite de cele stabilite în soluții apoase și ele depind și de etalonul utilizat. De exemplu, folosind electrodul de sodiu drept etalon, s-au determinat potențialele de electrod redate în tabelul 7.15.

Tabelul 7.15

Potențiale normale de electrod în cloruri topite

Metalul	E° [V]	Metalul	E° [V]
Ba	—0,23	Al	+1,78
Sr	—0,15	Zn	+1,96
K	—0,14	Au	+2,36
Li	—0,02	Ag	+2,55
Na	0,00	Bi	+2,57
Mg	+0,78	Sb	+2,90

Cunoașterea potențialelor redox cu electrozi de sodiu drept referință este importantă pentru practică deoarece majoritatea proceselor electrochimice utilizează săruri de sodiu topite drept mediu de reacție.

În linii generale însă, potențialele în topituri urmează aceleași regularități constatate în soluțiile apoase; deosebirile se datoresc faptului că în soluții apoase intervine hidratarea ionilor ca un proces exoterm puternic, în timp ce în topituri acest fenomen poate să fie mai scăzut în intensitate.

Solubilitatea compușilor chimici în topituri de săruri este diferită față de cea constatată în soluții apoase sau în solvenți neapoși. Astfel, foarte mulți oxizi metalici de ex. B_2O_3 sau Al_2O_3 sînt solubili în topituri de halogenuri. Hidrurile ionice, atît de ușor hidrolizate de apă, sînt solubile în halogenuri alcaline topite, singurul solvent care nu le descompune.

În topituri, se poate varia concentrația reactanților în limite foarte mari, deci se pot obține produși în soluții foarte diluate, iar viteza reacțiilor este foarte mare.

Față de structura sării solide, cristaline, topiturile au circa 20% în plus goluri. Datorită acestui fapt, numerele de coordinare ale fiecărui ion nu se ating pentru toți ionii (statistic calculat, desigur), deci aceeași specie ionică posedă înveliș diferit de coordinare. Acest proces precum și efectul polarizant al ionilor asupra solutului ce se găsește temporar în locurile goale (în vacanțe) conduce la viteze de reacție neașteptat de mari și la echilibre complet deplasate, deci la reacții totale.

Un alt avantaj ar fi acela al alegerii temperaturii de lucru funcție de cerințele reacției, deoarece se pot obține amestecuri de săruri cu temperaturi de topire foarte scăzute sau foarte ridicate. Se pot produce astfel chiar reacții puternic endoterme cu randamente foarte mari, care sînt imposibil de atins la temperatura camerei, precum și reacții între corpuri solide care decurg cu viteze extrem de mici sau cu reactanți ce hidrolizează sau se descompun în soluții.

Dintre teoriile acid-bază prezentate o aplicabilitate bună pentru topituri și-a găsit *teoria ionotropă*.

Sărurile ce conțin oxo-anioni ca Na_2CO_3, KNO_3, $K_2S_2O_7$ transmit ioni oxid O^{2-} de la particulele bazice la particulele acide ale topiturii. Bazele sînt deci donori de O^{2-}, iar acizii sînt acceptori de O^{2-}. Pentru a le deosebi de acizii protonici, care sînt donori de protoni, B j e r r u m propune termenii de *bază* și *antibază:*

Bază		Antibază
$2SiO_4^{4-}$	$\rightleftharpoons$	$Si_2O_7^{6-}+O^{2-}$
$2PO_4^{3-}$	$\rightleftharpoons$	$P_2O_7^{4-}+O^{2-}$
$2SO_4^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$S_2O_7^{2-}+O^{2-}$
$2NO_3^-$	$\rightleftharpoons$	$N_2O_5+O^{2-}$
CO_3^{2-}	$\rightleftharpoons$	CO_2+O^{2-}

În sistemul de silicați și fosfați topiți prin cedarea în continuare a ionilor oxid O^{2-} pot lua naștere specii condensate cu condiția să existe acceptori de ioni oxid.

La dizolvarea oxizilor polimerizați a TiO_2, Fe_2O_3 sau Al_2O_3 formați dintr-o rețea cubică de ion oxid, în golurile tetraedrice sau octaedrice găsindu-se atomi de metal, la captarea ionilor O^{2-} metalul devine liber:

$$(Al_2O_3)_s + 3S_2O_7^{2-} \rightleftharpoons 2Al^{3+} + 6SO_4^{2-}$$

Se poate varia, de asemenea, caracterul acid sau bazic al topiturii. Spre exemplu, topiturile oxizilor metalelor alcaline sau alcalino-teroase atît de importante în metalurgie sînt bazice, în timp ce topiturile oxizilor de siliciu, de fosfor etc. sînt acide. Halogenurile alcaline topite sînt puternic bazice și complexante. Ele vor stabiliza deci acizi tari. Aceasta înseamnă că vor stabiliza cationi foarte mici cu sarcină electrică mare, cum sînt cationii metalelor tranziționale sau a celor din grupele *A* în trepte de oxidare inferioare. Din această cauză compuși ai galiului monovalent sînt stabili în topituri.

Dacă în soluții apoase se pot utiliza seriile potențialelor standard redox pentru a prevedea sensul reacțiilor de oxidoreducere, în topituri aceste date nu mai sînt aplicabile. Ele se înlocuiesc cu afinitatea elementelor pentru oxigen sau pentru halogen sau încă pentru un alt element, utilizîndu-se diagrame de tip *Ellingham* (obținute pe baza calculelor termodinamice).

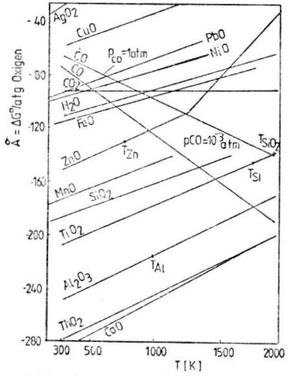


Fig. 7.51. Diagrama $\Delta G° = f(T)$ pentru unii oxizi metalici.

În diagrama prezentată în figura 7.51, în partea inferioară sînt oxizii stabili. Cum Al are o afinitate mai mare pentru oxigen decît siliciul, este posibil să se reducă SiO_2 cu aluminiu la siliciu metalic:

$$3SiO_2 + 4Al \rightleftharpoons 2Al_2O_3 + 3Si$$

Deoarece CO este un oxid stabil la temperaturi înalte, de la intersecția dreptei care redă afinitatea carbonului pentru oxigen ca a celei a unui metal, spre exemplu a zincului, oxidul stabil va fi cel al carbonului, deci începînd cu $t > 730°C$, ZnO se va reduce cu cărbune:

$$ZnO + C \xrightarrow{>730°C} CO + Zn$$

Același principiu de reprezentare grafică aplicat afinităților pentru halogen conduce la concluzia că potasiul elementar va reduce aproape toate halogenurile la metal, cu excepția halogenurilor grele de metale alcaline și alcalino-teroase. Această proprietate este larg utilizată la obținerea metalelor.

De asemenea, se constată că se pot obține halogenuri de bor sau de aluminiu cu ajutorul halogenurilor de argint care sînt mai puțin stabile și vor ceda halogenul:

$$B + 3AgX \longrightarrow BX_3 + 3Ag$$
$$Al + 3AgX \longrightarrow AlX_3 + 3Ag$$

La fel zincul va reacționa cu $CdCl_2$ sau cu $PbCl_2$ pentru a forma $ZnCl_2$, eliberînd plumbul și respectiv cadmiul, deoarece afinitatea pentru clor a zincului este mai mare ca a acestora:

$$CdCl_2 + Zn \longrightarrow Cd + ZnCl_2$$
$$PbCl_2 + Zn \longrightarrow Pb + ZnCl_2$$

La adăugarea cadmiului unei topituri de LiCl—KCl vor distila metalele alcaline, deoarece afinitatea cadmiului pentru clor este mai mare în topituri. Reducerea cu metale se aplică industrial la fabricarea Ti, Nb, Ta, U, Zr.

Diagrame similare au fost realizate pentru cloruri anorganice și pentru alte halogenuri sau pseudohalogenuri. Astfel, fluorurarea clorurilor anorganice prin contact cu topituri ce conțin floruri decurge foarte bine. Acest schimb clor-fluor este foarte important la fluorurarea combinațiilor organice ce conțin clor și este mult aplicat industrial:

$$CCl_4 + MF \rightleftharpoons CCl_3F + MCl \quad MF \text{ — fluorură alcalină}$$
$$C_6F_3Cl_3 + 3KF \rightleftharpoons C_6F_6 + 3KCl$$
$$C_5NF_3Cl_2 + 2KF \rightleftharpoons C_5NF_5 + 2KCl$$

Procesele redox pot avea loc în topituri de săruri în care există oxidanți ca KNO_3, $KClO_3$ sau Na_2O_2, sau încă reducători cum ar fi KCN, C. În aceste reacții se realizează un schimb de electroni concomitent cu un transfer al ionilor de oxid:

— efect oxidant: $NO_3^- + 2e^- \longrightarrow NO_2^- + O^{2-}$

$$ClO_3^- + 6e^- \longrightarrow Cl^- + 3O^{2-}$$
$$O_2^{2-} + 2e^- \longrightarrow 2O^{2-}$$

— efect reducător: $C + O^{2-} \longrightarrow CO + 2e^-$

$$CN^- + O^{2-} \longrightarrow CNO^- + 2e^-$$

La topituri oxidante se vor consuma întotdeauna ioni O^{2-} de către elementul ce se oxidează. Pe această bază se compensează sarcina electrică mare cu o coordinare mai mare a O^{2-}. De aceea se mărește efectul dizolvant al topiturii, cînd acesteia i se adaugă combinații bazice ca Na_2CO_3 care vor livra suplimentar ioni O^{2-}. În acest sens este elocvent procesul de dezagregare a trioxidului de dicrom cu o topitură combinată nitrat — carbonat:

$$Cr_2O_{3(s)} + 3NO_3^- + 2CO_3^{2-} \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 3NO_2^- + 2CO_2$$

La dezagregarea casiteritei — SnO_2, care ca și SiO_2 are o rețea polimeră și este foarte greu solubilă, trebuie, din contră, să se scindeze legăturile Sn—O—Sn pentru a elibera oxigenul. Această acțiune poate fi realizată de ionii cianură care vor trece în ion cianat și în același timp se obține reducerea SnO_2 la Sn metalic:

$$SnO_{2(s)} + 2CN^- \longrightarrow Sn_{(s)} + 2CNO^-$$

În studiul reacțiilor în topituri se face abstracție, de cele mai multe ori, de influența solventului și aceasta deoarece se cunosc puține proprietăți termodinamice ale topiturilor de săruri și aproape nimic în legătură cu cinetica reacțiilor în aceste medii.

BIBLIOGRAFIE

1. *J. B. Hendrickson ș.a.*, Chimie organică I, E.D.P. Buc. (1976).
2. *G. Klapman*, Chemical Reactivity and Reaktion Path. John Willey, New York (1974).
3. *K. Fukui*, Molecular Orbitals in Chemistry physics and biology, Academic Press, New York, (1964).
4. *I. Fitz*, Reaktionstypen in der anorganischen Chemie, Akademie Verlag, Berlin (1975).
5. *F. Pino, M. Valcarcel*, Equalibres en disolucion, Analisis Volumetrico, Pn. Universidad de Sevilla (1975).
6. *S. Vincente Perez*, Quimica Analitica. Unidades didacticas de la U.N.E.D. Madrid (1874).
7. *A. J. Bard*, Equilibrio quimico, Ed. del Castillo, Madrid (1970).
8. *G. Hagg*, Teoria de la reaccion quimica, Ed. Atlas, Madrid (1962).
9. *J. M. Kolthoff, Ed. B. Sandell ș.al.*, Analisis quimica cuantitativo, Nigar, Buenos Aires (1972).
10. *F. Bermeajo Martinez*, Quimica Analitica, Santiago de Compostella (1974).
11. *R. Levie*, Ratio Diagrams. J. Chem. Ed., *47*, 3, 187 (1970).
12. R. J. Gillespie, Accts, Chem., Res., *1*, 202 (1968); *R. J. Gillespie* și *J. Passomore*, Actes Chem., Res., *4*, 413 (1971).
13. *M. Jolly*, Inorganic Synthesis XI cap. 4 (1968).
14. *M. Răileanu*, Influența mediului asupra reactivității chimice. Ed. Scrisul Românesc, Craiova (1981).
15. *R. J. Marcers, B. J. Zwolinski, H. Eyring*, J. Phys., Chem., *58*, 432 (1954).
16. *W. Kruse, H. Taube*, J. Amer. Chem., Soc., *82*, 528 (1960).
17. *G. C. Constantinescu ș.a.*, Chimie anorganică și analitică, E.D.P., București (1963).

Capitolul 8

COMBINAȚII COMPLEXE

Termenul de *compus de coordinație* are caracter istoric și a fost ales spre a-i deosebi de combinațiile moleculare. Un argument a fost și legătura chimică coordinativă, dezvoltată după cea ionică sau covalentă. În prezent, cînd cercetările științifice au progresat suficient pentru a ne convinge că legătura chimică este unică, doar aspectul sub care se manifestă poate fi diferit, termenul de *legătură coordinativă* nu mai păstrează sensul originar. Un argument hotărîtor ni-l aduc cercetările din ultimele decenii ale chimiei coordinației, cercetări care au conturat două mari domenii cu diferențe notabile între ele. Primul domeniu al chimiei coordinației se referă la compușii formați de metale în stările lor superioare de oxidare (de obicei +2 sau mai mari), legați de ioni sau de molecule posedînd atom donor de azot, oxigen, halogen etc. Acestor compuși li se atribuie astăzi denumirea de *combinații complexe,* iar legătura ligandului cu metalul este de tip donor σ cu tendințe moderate de donor sau acceptor π. Al doilea domeniu al chimiei coordinației îl reprezintă compușii în care atomul de metal, sau mai exact de element, se găsește în stări inferioare de oxidare și este legat de atomul de carbon al unor molecule, ioni sau radicali ca CO, CH_3, C_2H_6 etc., în care legătura este de tip donor-acceptor π și care sînt denumiți *compuși organo-metalici* sau, *compuși element-organici.* Această nouă compartimentare a chimiei coordinației are avantaje certe în ce privește sistematizarea și descrierea complecșilor și, de aceea, o vom păstra expunînd-o în capitolele 8 (combinații complexe) și 9 (compuși element-organici).

Pe lîngă cercetările de stereochimie și reactivitate, investigațiile de ultimă oră s-au concentrat pe compuși cu legături metal-metal și pe combinații cluster, dar în special pe acei compuși anorganici ce apar în biologie. Aceștia din urmă au condus deja la o nouă ramură a chimiei denumită *bio-anorganică* [1] cu aplicații de-a dreptul fascinante.

Caracteristicile interacției metal-ligand se reflectă în stabilizarea orbitalilor periferici TASO și a liganzilor (v. cap. 3) și în destabilizarea OA ai atomului metalic în cîmpul creat de liganzi după o structură anumită MD_n. Considerînd că ligandul se apropie de metal de-a lungul axei Z

printr-un orbital hibrid, interacţiunea se va produce cu orbitalul d_{z^2}, care va fi destabilizat, energia sa crescînd cu un cuantum $e\sigma$.

Suprapunerea OA σ al metalului cu d_{z^2} al ligandului conduce la crearea de OML şi OMAL. Extinderea suprapunerii poate fi concretizată printr-un coeficient e_σ (prin definiţie pozitiv). Deci e_σ reprezintă în acelaşi timp o proprietate atît a metalului cît şi a ligandului. Precizăm că însumarea e_σ pentru fiecare ligand este întotdeauna pozitivă la legătura σ, în timp ce e_π poate fi pozitiv (pentru donori π) sau negativ (pentru liganzi acceptori π).

Scindarea orbitalilor d după cele trei simetrii principale-octaedrică, tetraedrică şi plan pătrată — ca şi energia OMAL sînt redate în figura 8.1.

Într-o primă aproximaţie coeficienţii e_σ se pot calcula urmărindu-se energiile reprezentate în figura 8.1. De exemplu, pentru octaedru, energia OMAL $(z^2)^*$ este $1+1/4+1/4+1/4+1/4+1=3$. unităţi e_σ. Aceeaşi sumă o obţinem pentru OMAL $(x^2—y^2)^*$ Similar cei trei orbitali d_{xy}, d_{xz} şi d_{yz} sînt acum degeneraţi într-un termen de energia $4e_\pi$. Diferenţa dintre OMAL σ^* şi π^* este $3e_\sigma—4e_\pi$ şi aceasta se defineşte cantitativ ca Δ_0.

Termenii pentru structurile D_{4h} (plan pătrate) şi T_d (tetraedrică) se obţin similar.

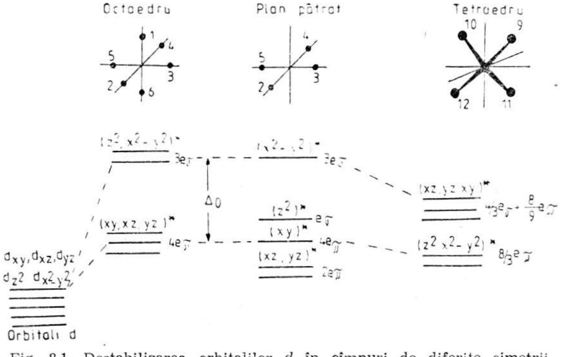


Fig. 8.1. Destabilizarea orbitalilor d în cîmpuri de diferite simetrii.

Pentru a prestabili geometria preferată de complex trebuie efectuate diferenţele dintre coeficienţii simetriilor aşa cum se ilustrează aceasta în figura 8.2, pentru cele 3 simetrii în discuţie. O valoare negativă a coeficientului rezultat $e\sigma$ indică preferarea primei geometrii, iar la o valoare pozitivă cea de a doua geometrie va fi aleasă. Efectele ocupării OMAL d^* prezentate în figura 8.2 conduc la următoarele constatări:

1) ordinea generală de preferinţă este $O_h \geqslant D_{4h} \geqslant T_d$;

2) coeficient rezultant $e\sigma$ mare; complecși de spin minim a) O_h și $D_{4h} > T_d$; b) $O_h > D_{4h}$; excepție ionii d^8 și d^9 exemple: $[Ni(CN)_4]^{2-}$ și $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; c) efecte VSEPR (repulsia electronilor din stratul de valență) sau împiedecări sterice favorizează simetrii D_{4h} înaintea O_h în cazul ionilor d^8 și d^9.

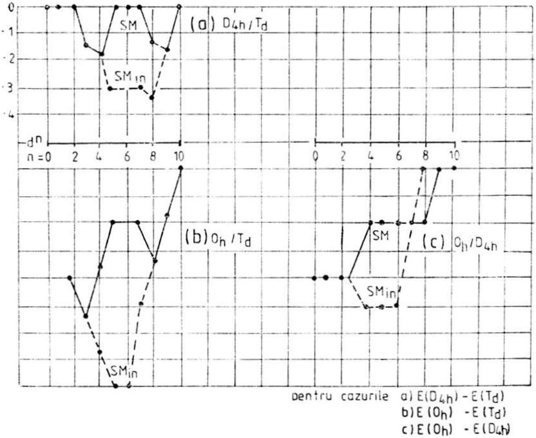


Fig. 8.2. Energia structurilor preferate pentru diverse simetrii: *SM* — spin maxim; *SMin* — spin minim.

Formarea a încă două legături M—D favorizează O_h în alte cazuri. Influențe extreme VSEPR sau sterice pot favoriza T_d înaintea D_{4h}.

3) coeficient rezultant $e\sigma$ mic; complecși de spin maxim:

a) $O_h \geqslant D_{4h} \geqslant T_d$; b) Dintre structurile MD_4 ionii d^3, d^4, d^8 și d^9 preferă D_{2d} (competiție între ocuparea orbitalilor d^* și umflarea sterică datorită VSEPR; ionii d^5, d^6, d^7 par să aleagă T_d (nu au preferință pentru ocuparea d^*):

d^5: $[FeCl_4]^{2-}$ (T_d)
d^7: $[CoCl_4]^{2-}$ (T_d)
d^8: $[NiCl_4]^{2-}$ D_{2d}
d^9: $[CuCl_4]^{2-}$ D_{2d} sau D_{4h} dependent de cation.

O combinație complexă ia naștere în mod obișnuit dintr-un ion central sau un atom central (formator de complecși) și mai mulți liganzi. Compusul obținut poate fi ion pozitiv sau negativ, dar și moleculă neutră.

Un ligand este o particulă oarecare, atom ion sau moleculă, care îndeplinește rolul de donor de electroni într-o legătură chimică coordinativă cu atomul metalic central.

Nu orice combinație complexă conține un ion complex. Cel mai familiar exemplu este compusul roșu al nichelului cu dimetilglioxima care este o moleculă neutră. În schimb oxoanionii sau halogenoanionii ca SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, ClO_4^- pot fi considerați anionii complecși deoarece sînt coordinați cu un anumit număr de ioni oxid și se găsesc sub această formă în cristale și în sărurile lor. Se preferă însă să li se acorde denumirea de *ioni compuși* spre a-i diferenția de ionii simpli M^+ sau de cei complecși propriu-ziși, de tip $[Cu(CN)_4]^{2-}$ sau $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Toate metalele sînt capabile să formeze combinații complexe. Metalele din grupele A dau complecși puțin stabili, în timp ce metalele tranziționale formează extrem de mulți compuși de coordinație. De aceea, se consideră drept tipici complecșii elementelor din blocul „*d*".

O combinație complexă conține deci o sferă internă de coordinare, scrisă între paranteze drepte, formată din generatorul de complex și din liganzi și respectiv o sferă externă de coordinare (sau sferă de ionizare) care cuprinde ioni de semn contrar ionului complex.

Studiul combinațiilor complexe a fost realizat mai întîi în soluții apoase. Alfred Werner [2] a determinat conductibilitatea unor compuși ai platinei, precum și numărul ionilor de clorură care au putut fi titrați cu $AgNO_3$ și, pe această bază, a propus următoarele formulări:

$$[Pt(NH_3)_6]Cl_4 \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_6]^{4+} + 4\,Cl^-$$
$$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_5Cl]^{3+} + 3Cl^-$$
$$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2 \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+} + 2Cl^-$$
$$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_3Cl_3]^+ + Cl^-$$
$$[Pt(NH_3)_2Cl_4] \rightleftharpoons \text{nedisociat.}$$

Se constată că ionii clorură incluși în paranteza dreaptă fac parte din ionul complex, nu sînt liberi în soluție și nu pot fi titrați cu $AgNO_3$, în timp ce alți ioni clorură în afara ionului complex devin liberi după un echilibru de disociere și deci titrabili. Se mai remarcă, de asemenea, că în jurul platinei se găsesc 6 specii sau 6 liganzi (suma moleculelor de amoniac și a ionilor de clorură).

Numărul liganzilor în jurul atomului (ionului) central se numește *număr de coordinație* (NC) și reprezintă o caracteristică importantă a complecșilor.

8.1. PREPARAREA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Există multe metode de preparare a combinațiilor complexe, dintre care mai importante sînt următoarele:

Reacții de substituție în soluții apoase. Este cea mai utilizată metodă și constă în înlocuirea moleculelor de apă existente în jurul atomului central cu moleculele altui ligand:

$$[Cu(H_2O)_4]SO_4 + 4NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$$

Prin adăugare de alcool etilic se precipită sulfatul de tetraamnino-cupru II $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ de culoare albastru închis.

Dinitritul de terapiridinonichel (II) se precipită din soluţii apoase de sulfat de nichel la adăugarea de piridină şi apoi lent, de soluţie de nitrit de sodiu

$$[Ni(H_2O)_6]SO_4 \xrightarrow{py} [Ni(py)_4]SO_4 \xrightarrow{NaNO_2} [Ni(py)_4](NO_2)_2$$

Un alt exemplu îl constituie prepararea compuşilor neionici:

$$K_2[PtCl_4]+en \longrightarrow [PtCl_2(en)]+2KCl$$

$[PtCl_2(en)]$ este insolubil şi precipită imediat.

Prin această metodă este greu, practic, să se prepare complecşi puri; se obţin de obicei amestecuri.

Reacţii de substituţie în solvenţi neapoşi. Sînt frecvent utilizaţi alţi solvenţi, cum ar fi amoniacul lichid, dioxidul de sulf lichid, dietileterul sau dimetilformamida. Aminele complexe ale cromului pot fi obţinute în dimetilformamidă

$$CrCl_3+3HCONMe_2 \longrightarrow [Cr(HCONMe_2)_3]Cl_3$$

$$[Cr(HCONMe_2)_3]Cl_3+2\ en \rightarrow [CrCl_2(en)_2]Cl$$

Lucrîndu-se în medii neapoase se pot realiza şi reduceri care conduc la prepararea de compuşi instabili în prezenţa oxigenului. De exemplu, în NH_3 lichid se poate reduce $K_2[Ni(CN)_4]$ cu potasiu metalic la un compus al nichelului în starea de oxidare zero:

$$K_2[Ni(CN)_4]+2K \xrightarrow{NH_3} K_4[Ni(CN)_4]$$

Descompunerea termică a unor complecşi poate duce la alte specii, cu anionii în sfera de coordinare.

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} [PtCl_2(NH_3)_2]+2NH_3$$

Reacţia directă dintre sarea solidă şi ligandul lichid. Amminocomplecşii pot fi preparaţi prin evaporarea unei soluţii de sare a unui metal, în NH_3 lichid:

$$NiCl_2+6NH_3 \longrightarrow [Ni(NH_3)_6]Cl_2$$

Similar se poate obţine $[Pt(en)_2]Cl_2$ prin adăugarea de diclorură de platin la etilendiamină lichidă.

Reacţiile de acest tip se utilizează cu deosebire atunci cînd prezenţa apei conduce la produşi de hidroliză.

8.2. STRUCTURA COMPLECŞILOR

Pentru compuşii elementelor din grupele A modelul VSEPR reuşeşte să prezică structurile cele mai probabile ale moleculelor şi să justifice preferinţele manifestate pentru o structură sau alta. La combinaţiile com-

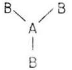
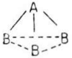
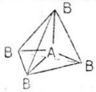
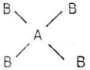
plexe ale metalelor tranziţionale, modelul VSEPR nu se mai aplică deoarece în acest caz intervin noi interacţii, mult mai complicate şi diferenţiate, iar în plus, compuşii elementelor din blocurile *d* şi *f* adoptă structuri mult mai variate şi mai neaşteptate care nu mai pot fi interpretate prin acceptarea doar a unor premize simple cum sînt cele ale conceptului VSEPR.

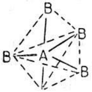
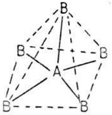
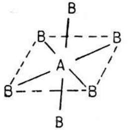
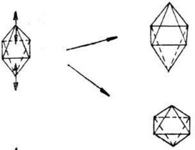
În tabelul 8.1 sînt clasificate, după numărul de coordinare al metalului, cele mai importante structuri ale complecşilor.

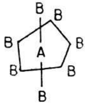
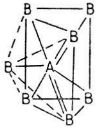
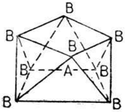
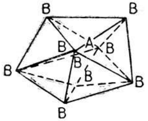
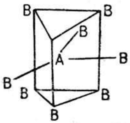
Primul aspect care se cere a fi elucidat îl reprezintă constrîngerile la care este supus un ion metalic atunci cînd este plasat în stereochimia unui complex. Considerînd legătura metal-ligand tot de tip σ şi aplicînd la fiecare structură modelul suprapunerii orbitalilor [3, 4], s-au calculat considerentele energetice preferate de fiecare complex în funcţie de geo-

Tabelul 8.1

Structuri ale complecşilor clasificate după numărul de coordinare al metalului

NC	Structura caracteristică	Exemple
2	Liniară : L − M − L	$[Cl\text{-}Cu\text{-}Cl]^-$, $[H_3N\ AgNH_3]^+$
3	Plană 	$[HgI_3]^-$ $Cr(NR_2)_3$, $Fe(NR_2)_3$ $R = [(CH_3)_3Si]$
	Trigonal-piramidală 	
	Formă de T 	ClF_3 , BrF_3
4	Tetraedrică 	CH_4, $[BF_4]^-$, $[BeCl_4]^{2-}$, SiH_4
	Plan-pătrată 	

5	Bipiramidă trigonală 	PCl_5 $[Ni(CN)_5]^{3-}$
	Piramidă tetragonală 	$[Ni(CN)_5]^{3-}$
6	Octaedric regulată 	SF_6 $[Sb(OH)_6]^-$ $[SiF_6]^{2-}$ $[AlF_6]^{3-}$
	Octaedric deformata în bipiramidă tetragonală 	Spinel (FeO, Cr_2O_3; Fe_3O_4)
	Idem în bipiramidă rombică 	Anglezit ($PbSO_4$)
	Idem în prismă trigonală 	MoS_2, WS_2

7	Bipiramidă pentagonală		UO_2F_5, $[UF_7]^{3-}$ $[ZnF_7]^{3-}$
	Prismă trigonală combinată cu piramidă tetragonală		$[TaF_7]^{2-}$, $[NbF_7]^{2-}$, $[NbOF_6]^{3-}$
8	Antiprismă tetragonală		$Na_3[UF_8]$, $Na_3[NpF_8]$
	Dodecaedric trigonală		$[M(CO)_8]^{n-}$ M = Mo, W n = 3, 4
	Bipiramidă hexagonală		
9	Prismă trigonală		ReH_9^{2-}, $La(OH)_3$ UCl_3, $PbCl_2$

metria rezultată la di, tri, tetra, penta și hexacoordinate. Rezultatele se prezintă în figurile 8.3 și 8.4.

Pe baza datelor expuse se pot sublinia unele observații pentru fiecare geometrie în parte:

a) Într-un sistem dicoordinat structurile preferate sînt cele liniare și angulare cu unghiul între legături de 90°. Electronii neparticipanți din

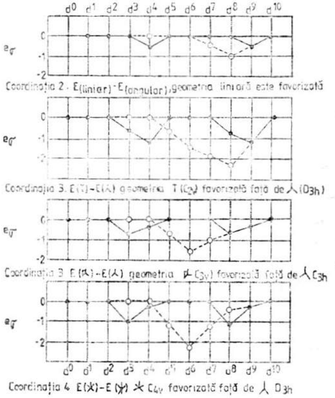


Fig. 8.3. Energia structurilor preferate pentru diverse numere de coordinație:
—— configurații cu spin maxim; – – – configurații cu spin minim.

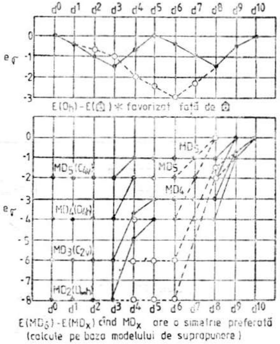


Fig. 8.4. Energia structurilor preferate de complecșii hexacoordinați (E):
—— configurații cu spin maxim; – – – configurații cu spin minim.

învelișul de legătură și efectele sterice conduc de obicei la structuri liniare, favorizate față de cele angulare, mai ales la ionii d^8.

Complecșii dicoordinați au fost observați pentru metalele cu mare populație de electroni în orbitalii d, în special d^{10} cum sînt $[Ag(NH_3)_2]^+$ sau cei ai Au(I) ca: $[Au(PPh_3)_2]^+$ sau Pd(o) ca $Pd[PPh(t\text{-}Bu)_2]_2$. O excepție cunoscută este complexul d^7 al cobaltului $Co[N(SiMe_3)_2]_2$ deși încă nu s-a stabilit dacă este liniar sau angular, factorii discutați ar înclina către preferința spre o structură lineară.

b) Pentru complecșii tricoordinați au fost considerate trei geometrii: trigonal plan (D_{3h}), în formă de T (C_{2v}) și trigonal cu unghiuri de 90° (C_{3v}). Geometria D_{3h} este preferată, deoarece electronii care ocupă orbitalii $d\sigma^*$ și competiția dintre aceștia și forțele VSEPR sînt importante. Cea mai pronunțată discriminare a fost găsită pentru cazurile de spin minim

de la șase la nouă electroni. Geometria C_{3v} este preferată de ionii d^6 și d^7 în timp ce metalele d^6 la d^9 au o mai mare preferință pentru geometriile în formă de T. Pentru complecșii cu spin maxim se atinge un maximum la forma T pentru metalele d^4 și d^9.

Complecșii tricoordinați mai bine caracterizați sînt cei ai Au(I), d^{10}, cu structură trigonal plană. Cuprul (I) formează numeroși complecși

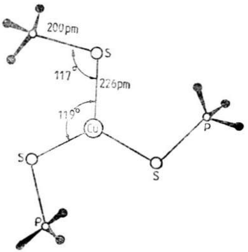


Fig. 8.5. Structura trigonal plană a complexului $[CuSP(Me)_3]_3$.

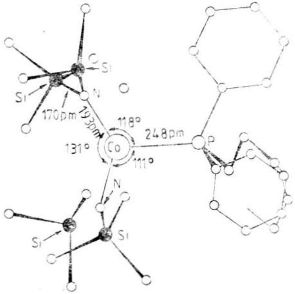


Fig. 8.6. Structura complexului $Co[N(SiMe_3)_2]_2PPh_3$.

cu liganzi conținînd sulf avînd numeroase geometrii (de obicei însă tetracoordinați). Un exemplu trigonal plan este $Cu(SPMe_3)_3$ (fig. 8.5).

Reacțiile $LiN(SiMe_3)_2$ cu halogenurile metalelor de tranziție de obicei în forma lor de complecși de coordinație cu eterii ca: $MCl_3(THF)_3$ unde M=Cr, Fe sau cu fosfinele: $MCl_2(Pl_3)_2$ unde M=Co, Ni conduc la compuși cu stoechiometria $Fe[N(SiMe_3)_2]_3$ și $Co[N(SiMe_3)_2]_2PPh_3$ și cu geometria redată în figura 8.6.

Toți compușii de forma MR_3 unde M=Ti, V, Cr, Fe și $R=N(SiMe_3)_2$, cei de cobalt $CoR_2 \cdot PPh_3$ sau de nichel $NiR_2(PPh)_2$ au spin maxim și sînt colorați.

c) La complecșii tetracoordinați, geometria preferată de către liganzii puternic complexanți este plan-pătrată în opoziție cu forțele VSEPR și cele sterice. Liganzii slab complexanți preferă tot structurile plan-patrate pentru ionii d^3, d^4, d^8 și d^9 în timp ce d^5, d^6 și d^7 preferă structura tetraedrică cu orbitalii de antilegătură d^* neocupați.

Complecșii tetraedrici (D_{2d}) sînt în general cei neutri sau anionici. Mulți dintre aceștia sînt formați cu liganzi slab bazici care interacționează cu metalele din prima serie de tranziție în special din grupa VIII B, unde cobaltul se distinge prin cel mai mare număr de complecși tetraedrici cunoscuți la vreun metal. Halogenurile complexe $[FeCl_4]^-$ și $[CuCl_4]^{2-}$ sînt tetraedrice, iar $[CuBr_4]^{2-}$ este tetraedric distorsionată (fig. 8.7.).

Calculele orbitalilor moleculari pentru ionii $[CuCl_4]^{2-}$ arată că tetraedrul deformat D_{2d} este mai sărac în energie cu circa 2 kcal ca geometria nedeformată *(T_d)*, iar aceasta cu circa 18 kcal mai stabilă ca cea plan pătrată. Astfel, tetraedrul distorsionat Jahn-Teller este frecvent observat la comlecşii tetracoordinaţi ai Cu(II).

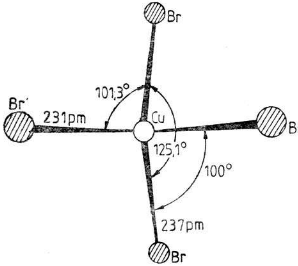
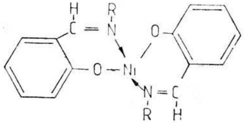


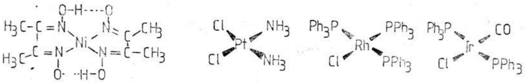
Fig. 8.7. Structura tetraedric distorsionată a complexului $[CuBr_4]^{2-}$.

La fel ca şi în complecşii tricoordinaţi, efectele sterice ale liganzilor au un rol important în determinarea geometriei complecşilor tetracoordinaţi. Spre exemplu complecşii nichelului sau cuprului (II), cu salicilaldimina au structură plan pătrată cînd R este *n*-propil:



În schimb dacă R este o grupare izopropil, apare un echilibru între forma planară *trans* şi *tetra*edrică. Interacţiunile orbitale ligand-metal şi efectele sterice sînt importante şi la complecşii din seria L_2NiX_2 unde L=fosfină şi X=halogenură care pot fi plan pătraţi sau tetraedrici.

Complecşii plan pătraţi sînt extrem de numeroşi la ionii d^8: Rh(I), Ir(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II) şi Au(III). Dintre aceştia se detaşează complexul Ni(II) cu dimetilglioxima,



cis-diamminodicloroplatin (II) $(PtCl_2(NH_3)_2]$ şi clorotris (trifenilfosfina) rodiu (I) $PhCl(PPh_3)_3$ de mare importanţă pentru chimia compuşilor element-organici deoarece constituie catalizatori *Wilkinson* [5]. Se pare că

stabilizarea obținuă prin reducerea energiei pentru orbitalii HOMO de antilegătură este factorul determinant pentru alegerea geometriei plan-pătrate de către complecșii d^8.

d) Pentacoordinarea are două structuri în dispută: piramida tetragonală C_{4v} și bipiramida trigonală (D_{3h}). Factorii VSEPR și sterici exercită o opoziție intensă pentru ocuparea orbitalilor d din bipiramida trigonală în toate cazurile, exceptînd complecșii de spin maxim d^3 și d^8 și cei de spin minim d^5, d^6 și d^7. Bipiramida trigonală (D_{3h}) este destul de larg întîlnită la complecșii d^6 de spin minim, după cum rezultă cu claritate din figura 8.8 unde minimul pentru d^6 este deosebit de pronunțat.

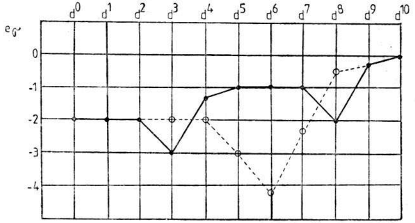


Fig. 8.8. Energia structurilor preferate de complecșii (bpt) față de (O_h), redate prin $e_0 E_{(O_h)} - E_{(bpt)}$:
—— complecși cu spin maxim; – – – complecși cu spin minim.

Compușii pentacoordinați sînt întîlniți frecvent la elementele din grupele V A și VII A dar și la metalele de tranziție. În ultimul timp au fost întreprinse cercetări intense asupra acestor complecși [6, 7] și datorită importanței pe care o are această geometrie în intermediarii mecanismelor de reacție.

Piramida tetragonală (C_{4v}) este rar întîlnită printre compușii elementelor netranziționale, dar metalele tranziționale posedă la fel de frecvent astfel de geometrii ca și cea de bipiramidă trigonală (D_{3h}). Un caz deosebit de interesant îl prezintă anionul $[Ni(CN)_5]^{3-}$ care nu poate fi izolat din soluții apoase la temperatura camerei sub formă de sare de potasiu, dar adăugarea de $[Cr(en)_3]^{3+}$ conduce la precipitarea unei sări duble $[Cr(en)_3]$ $[Ni(CN)_5] \cdot 1{,}5\ H_2O$ (*Basolo*, 1968). Cea mai surprinzătoarea însușire a acestui compus este că el posedă doi ioni $[Ni(CN)_5]^{3-}$ independenți, unul dintre ei fiind ca o piramidă tetragonală distorsionată, iar celălalt ca o bipiramidă trigonală tot distorsionată (fig. 8.9).

Acest exemplu arată diferența mică dintre energiile celor două geometrii și explică frecvența mare cu care cele două structuri apar în complecșii metalelor tranziționale.

e) Complecșii octaedrici (O_h) se detașează ca preferință, comparativ cu cei cu structură de prismă trigonală (D_{3h}) în toate cazurile exceptînd

d^{10} și d^5 (spin maxim). A treia posibilitate de structură este hexagonal plan. Recunoașterea octaedrului drept poliedru de coordinație pentru compușii hexacordinați cunoscuți atunci a fost una dintre cele mai importante contribuție aduse de Alfred Werner, stereochimiei anorganice. El a plecat de la observația că complecșii cu trei liganzi bidentați

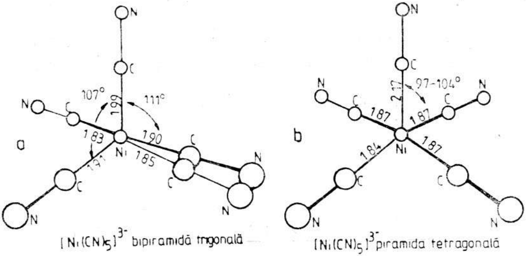
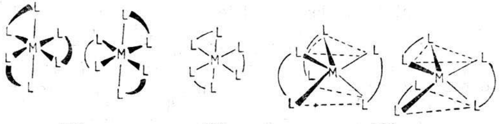


Fig. 8.9. Structuri ale $[Ni(CN)_5]^{3-}$:
a — bipiramidă trigonală D_3 ; *b* — piramidă tetragonală C_{4v}.

posedă: doi izomeri optic activi (entantiomeri) (*1*) care nu ar putea apare dacă geometria complexului ar fi hexagonal plan (*2*) sau prismatic trigonal (*3*) (fig. 8.10).

În 1965 s-a comunicat structura unui compus al reniului $Re[S_2C_2Ph_2]_3$ care prezenta o geometrie de prismă trigonală cu o particularitate neașteptată și anume, fețele tetragonale ale prismei erau pătratice nu dreptunghiulare, distanțele *S—S* atît inter cît și intraliganzi fiind aproape egale, 303 și 305 pm. În acest fel diferența de lungime în prismă pe laturi și fețe fiind eliminată, prisma trigonală poate proveni dintr-un octaedru,



(1) (2) (3)

Fig. 8.10. Structuri preferate de complecșii cu trei liganzi bidentați.

printr-o schimbare a poziției liganzilor (fig. 8.11), schimbare care mai este denumită *mecanism twist*. Prin acest mecanism izomerii optici ai octaedrului se racemizează (unghiul de twist, ϑ, într-o prismă trigonală perfectă este zero în timp ce într-o antiprismă trigonală sau octaedru,

acest unghi este de 60°). Se pare că factorul important pentru adoptarea structurii de prismă trigonală îl reprezintă geometria ligandului și anume liganzii care au tendința de a maximaliza toate interacțiile de legătură, minimalizînd în același timp toate interacțiile de antilegătură, vor conduce la complecși prismă trigonală.

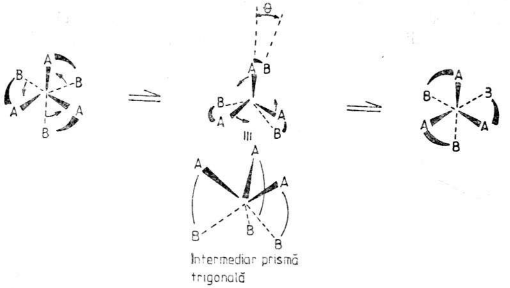


Fig. 8.11. Complecși care pot suporta mecanismul „twist".

Un exemplu în acest sens îl constituie complexul nichelului (+1) : [fluoroborotris (2-aldoximo-6-piridil) fosfina] de nichel (I) prescurtat PccBF.

Ligandul menționat formează complecși cu Co(II), Ni(II), Zn(II) în care unghiul θ este cuprins între zero și două grade, iar complexul cu Fe(II) are $\theta = 21$—$22°$ și este deci intermediar între prisma trigonală și octaedru.

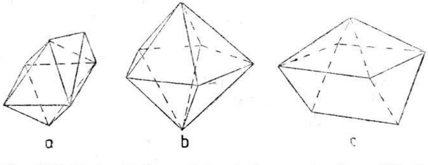


Fig. 8.12. Trei poliedre ce intervin în complecșii cu $NC=7$: *a* — octaedru monopiramidat C_3 ; *b* — bipiramidă pentagonală D_{5h}; *c* — prismă trigonală monopiramidată C_{2v}.

Complecșii heptacoordinați prezintă o situație complicată, iar literatura publicată este încă confuză sau contradictorie. Poliedrele idealizate sînt redate în continuare în fig. 8.12 și ele pot fi de octaedru monopira-

midat C_{3v}, ca în $[NBOF_6]^{3-}$, prismă trigonală monopiramidată (C_{2v}) $[NbF_7]^{2-}$, $[TaF_7]^{2-}$ sau o bipiramidă pentagonală (D_{5h}) în complexul heptacianovanadat $[V(CN)_7]^{4-}$.

Complecșii octacoordinați sînt numeroși și interesanți. Poliedrele de coordinație mai frecvente pot fi cubul, antiprisma tetragonală (D_{4d}) obținută din cub printr-o rotație cu 45° a unei fețe raportată la fața opusă, dodecaedrul (D_{2d}) sau prisma trigonală bipiramidată (cu două piramide pe două dintre cele trei fețe pătratice), prezentate în figura 8.13.

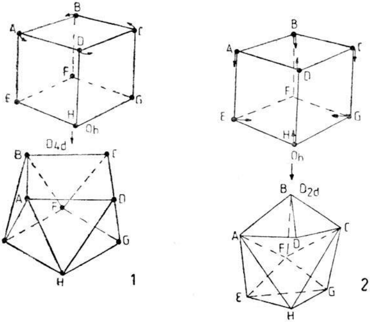


Fig. 8.13. Antiprisma tetragonală (*1*) și dodecaedru (*2*).

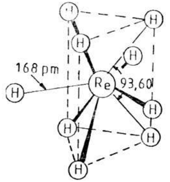


Fig. 8.14. Structura $[ReH_9]^{3-}$ și $[TeH_9]^{2-}$.

Caracteristic la acești complecși este relativ ușoara transformare a unei geometrii în alta, cum este cea dintre antiprisma tetragonală și dodecaedrul trigonal. Din cauza ușurinței (energetice și geometrice) de transformare, izomerii sterici care ar corespunde acestor forme în spațiu nu se pot izola. Liganzii bidentați formează frecvent complecși cu un număr mare de cordinație de tipul $[M(bidentat)_4]^+$. Cercetările teoretice și datele experimentale indică, pentru acești complecși, că odată cu creșterea distanței dintre cei doi atomi donori din ligand se realizează o trecere continuă de la structura dodecaedrică la cea de antiprismă pătratică [6].

Dintre complecșii eneacoordinați se prezintă, în figura 8.14, un singur exemplu, deosebit de important [7, 8] acela al ionului eneahidrogenorenat VII, $[ReH_9]^{2-}$ cu o geometrie de prismă trigonală tripiramidată (pe fețele tetragonale). Geometria aceasta este frecvent întîlnită printre complecșii lantanidelor și actinidelor, din cauza ușurinței cu care pot fi utilizați la legături, orbitalii TASO ai ligandului care stabilizează orbitalii *p*, *d* sau *f* ai ionului metalic central.

8.3. IZOMERIA COMPLECȘILOR

Combinațiile complexe prezintă mai multe tipuri de izomerii, multe dintre ele fiind proprii acestei clase de combinații.

Izomeria de ionizare este determinată de proprietatea unor combinații complexe cu aceeași compoziție, de a forma ioni diferiți în soluție. Deci, această izomerie apare atunci cînd se poate realiza un schimb între grupele aflate în sfera de coordinare și în afara acesteia. De exemplu, $[Co(SO_4)(NH_3)_5]Br$ și $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$ sînt izomeri de ionizare. Primul este roșu în soluție apoasă, iar tratat cu azotat de argint formează un precipitat de AgBr. În schimb nu se formează nici un precipitat la tratare cu $BaCl_2$, ceea ce probează că ionul sulfat nu este liber în soluție:

$$[Co(SO_4)(NH_3)_5]Br \rightleftharpoons [Co(SO_4)(NH_3)_4]^+ + Br^-$$

Al doilea izomer este violet și formează imediat precipitat cu $BaCl_2$, ceea ce probează că ionul sulfat este liber în afara sferei de coordinare

$$[CoBr(NH_3)_5]SO_4 \rightleftharpoons [CoBr(NH_3)_5]^{2+} + SO_4^{2-}$$

Un alt exemplu de izomeri de ionizare, îl constituie

$$[PtCl_2(NH_3)_4]Br_2 \text{ și } [PtBr_2(NH_3)_4]Cl_2.$$

Izomeria de hidratare apare ca o consecință a modului diferit de legare a moleculelor de apă într-o combinație complexă, ceea ce determină modificarea unor proprietăți cum sînt: culoarea, solubilitatea, conductibilitatea etc. Un exemplu de izomeri de hidratare, devenit clasic, este acela al $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, pentru care se cunosc trei izomeri:

Primul este violet-gri și din soluția apoasă se pot precipita trei ioni clorură cu $AgNO_3$; deci are formula $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$.

Al doilea izomer, verde închis, obținut din soluții fierbinți precipită doar un ion clorură cu $AgNO_3$; deci are formula $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$.

Al treilea complex, verde, are doi ioni clorură care precipită cu $AgNO_3$; formula lui este $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$.

Un alt exemplu de izomerie de hidratare este

$$[CoCl(H_2O)(en)_2]Cl_2 \text{ și } [CoCl_2(en)_2]Cl \cdot H_2O.$$

Natura exactă a legăturii moleculelor de apă în sfera de coordinare a compușilor nu este exact cunoscută.

Izomeria de coordinare. Acest tip de izomerie intervine atunci cînd atît cationul cît și anionul sînt complecși și se datorește modului de repartizare a liganzilor în cele două sfere de coordinare.

De exemplu combinațiile:

$$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6] \text{ și } [Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$$

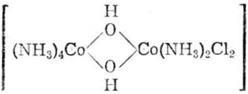
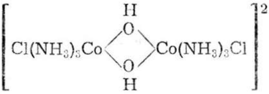
$$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4] \text{ și } [PtCl(NH_3)_3][PtCl_3(NH_3)]$$

sînt izomeri de coordinare.

Tot izomerie de coordinare se întîlnește și atunci cînd un metal intervine în două trepte diferite de oxidare, de exemplu:

$$[Pt(NH_3)_4][PtCl_6] \text{ și } [PtCl_2(NH_3)_4][PtCl_4]$$

Un tip special de izomerie de coordinare este izomeria de poziție, în sfera de coordinare:

a)  b) 

În exemplul dat, liganzii cloro și ammino ocupă poziții diferite față de cei doi atomi de cobalt.

Izomeria de legătură apare la combinații complexe care conțin în sfera de coordinare liganzi monodentați bifuncționali, cum ar fi NO_2, SCN, SeCN etc. Primii izomeri de legătură au fost semnalați de J ö r g e n s e n în 1893, care a izolat $[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$ ionul nitropentaamminocobalt (III) de ionul nitritopentaamminocobalt (III) $[Co(ONO)(NH_3)_5]^{2+}$.

Izomeria geometrică apare ca o consecință a distribuției spațiale a liganzilor în sfera de coordonare a combinației complexe și a fost pusă în evidență la combinațiile complexe cu $NC=4$ cu structură plan pătrată și la cele cu $NC=6$. Dintre numeroasele exemple de izomeri geometrici ale complecșilor plan pătratici s-a ales tipul cu formula generală Ma_2b_2 cum ar fi $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ și $[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]$ redați în figura 8.15.

Același tip de izomeria se întîlnește la combinații complexe cu liganzi bidentați nesimetrici (fig. 8.16) cum este $[Pt(S_2O_3)_2]^{2-}$.

Izomeria geometrică nu poate interveni în complecșii plan-pătratici de tip Ma_3b, dar în cei tip Mabcd apar 3 izomeri geometrici (fig. 8.17) $[PtNO_2(py)NH_3(NH_2OH)]$. Primul dintre cei trei izomeri geometrici a fost izolat de C e r n i a e v.

Combinațiile complexe octaedrice pot forma și ele izomeri geometrici. Astfel $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ există în 2 forme (fig. 8.18).

Combinațiile octaedrice cu formula brută Ma_3b_3 pot exista doar în 2 forme izomere, exemplu $RhCl_3(py)_3$ (fig. 8.19).

Izomeria optică apare la combinațiile complexe ca o consecință a asimetriei moleculare, determinate de dispoziția diferită a liganzilor în sfera de coordinare. Studiind compusul $Co\left(\langle^{OH}_{OH}\rangle Co(NH_3)_4\right)_3Br_6$ W e r n e r găsește că nu numai carbonul asimetric este capabil să formeze izomeri optici. În general, complecșii hexacoordinați conținînd liganzi bidentați constituie exemple tipice de izomeri optici, capabili să rotească planul luminii polarizate. Un tip comun este $M(aa)_2b_2$ unde aa este ligand bidentat, de la care există 2 izomeri geometrici *cis* și *trans*, dar numai izomerul *cis* poate fi întîlnit în formă dextro și levo (fig. 8.20).

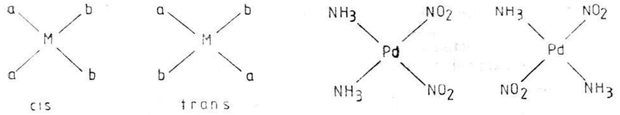


Fig. 8.15. Izomeri geometrici la complecşi de tip Ma_3b_2.

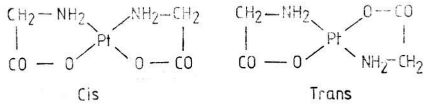


Fig. 8.16. Izomeri geometrici la compuşi cu liganzi bidentaţi nesimetrici tip $[Pt(S_2O_3)_2]^{2-}$.

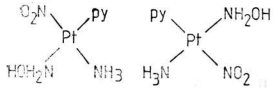


Fig. 8.17. Izomeri geometrici la complecşi tip Mabcd.

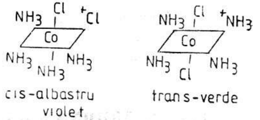


Fig. 8.18. Izomeri geometrici la complecşi octaedrici $[CoCl(NH_3)_4]^+$.

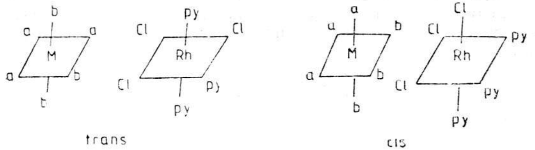


Fig. 8.19. Izomeri geometrici la complecşi octaedrici de tip Ma_3b_3.

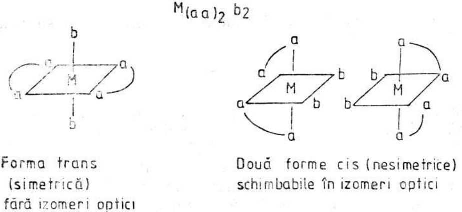


Fig. 8.20. Izomeri optici la complecşi tip $M(aa)_2b_2$.

Exemplul tipic în această privință este cationul $[CoCl_2(en)_2]^+$= =diclorobis—(etilendiamino)cobalt (III).

Complecșii octaedrici cu liganzi bidentați au, de asemenea, izomeri optici. Spre exemplu: cationul *tris*(etilendiamino)cobalt (III) $[Co(en)_3]^{3+}$ (fig. 8.21).

Complecșii octaedrici care conțin șase liganzi monodentați de tip Mabcdef din care a putut fi preparat $[PtIBrClNO_2(py)NH_3]$ ar putea

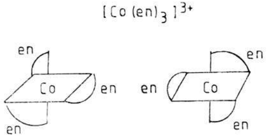


Fig. 8.21. Izomeri optici la complecși tip $[Co(en)_3]^{3+}$.

forma 50 izomeri geometrici, fiecare cu o pereche de izomeri optici enantiomeri. O parte din izomerii geometrici au fost obținuți dar nici unul nu a putut fi încă separat în izomeri optici.

8.4. TERMODINAMICA REACȚIILOR DE COMPLEXARE

Constantele de stabilitate ale complecșilor manifestă o strînsă legătură cu modificarea entalpiei libere, de aceea cunoașterea valorilor ΔG, ΔH și ΔS permite caracterizarea termodinamică completă a acestor compuși. Astfel, pentru formarea complecșilor se vor deosebi ΔG_{brut} și ΔG_{indiv}:

$$\Delta G_{brut} = -RT \ln K_f$$
$$\Delta G_{indiv} = -RT \ln \beta_{1,2}$$

iar pentru caracterizarea disocierii complecșilor:

$$\Delta G_{brut} = RT \ln K_i$$
$$\Delta G_{indiv} = RT \ln \beta_i$$

Modificarea entalpiei unei reacții de complexare se calculează cu *izobara lui Van't Hoff*:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

și din relațiile derivate din aceasta se poate determina ΔH pe cale calorimetrică, prin măsurători directe, și apoi calcula valorile constantelor de formare K. Valorile totale ale lui ΔG_f cresc de obicei cu formarea în trepte a complecșilor (la acidocomplecși valorile ΔG scad). Caracterul diferit al valorilor ΔG și ΔH se explică prin contribuția entropiei a cărei variație este mai mare la diferite tării ionice ale soluției. Variația entropiei poate fi privită din două direcții:

— micșorarea numărului de particule în urma formării complexului, ΔS negativ;

— modificarea structurii solventului, respectiv deshidratarea particulelor paralel cu formarea complecșilor (ΔS pozitiv). Efectul de chelare este în principal un efect entropic și acest fapt se constată prin compararea valorilor constantelor de formare ale amminelor complexe de nichel cu amoniac și cu agenți chelatanți:

$$Ni^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_2]^{2+};\ \lg k_2 = 5,0$$

$$Ni^{2+} + en \rightleftharpoons [Ni(en)]^{2+};\ \lg k_2 = 7,51$$

$$Ni^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_4]^{2+};\ \lg k_4 = 7,87$$

$$Ni^{2+} + 2en \rightleftharpoons [Ni(en)_2]^{2+};\ \lg k_4 = 13,86$$

$$Ni^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+};\ \lg k_6 = 8,61$$

$$Ni^{2+} + 3en \rightleftharpoons [Ni(en)_3]^{2+};\ \lg k_6 = 18,28$$

Creșterea entropiei la formarea chelaților se poate înțelege în următorul mod: ligandul intră în sfera de hidratare a ionului metalic în timp ce moleculele de apă de hidratare devin libere și deci numărul de particule al sistemului crește, dezordinea particulelor crește. În reacția de schimb de liganzi cu agenți nechelatizanți numărul de particule rămîne neschimbat.

8.4.1. FACTORI CARE AFECTEAZĂ STABILITATEA COMPLECȘILOR

Printre factorii care influențează stabilitatea termodinamică a unui complex se numără în primul rînd *natura atomului central* și a *liganzilor*. Modul de acțiune al atomului central ca și al liganzilor depinde de starea de oxidare, de rază și de configurația sa electronică, iar la liganzii multiatomici, în plus și de natura atomului care se leagă direct de atomul central și în cele din urmă, în mai mică măsură, de structura întregului ligand (moleculă sau ion).

Influența atomului central se poate urmări comparînd complecșii cu același ligand și număr de coordinare dar a căror atom central diferă prin natura sa și prin sarcina electrică (tabelul 8.2). Se constată că valorile pK cresc o dată cu încărcarea electrică a ionului central. *Ionii mici și cu încărcare electrică mare formează complecși foarte stabili*, atrăgînd puternic liganzii.

Cînd metalul se află în două trepte de oxidare, complexul cel mai stabil va fi cel în treapta superioară de oxidare.

$$p\beta_6 \text{ pentru } [Fe(CN)_6]^{4-} = 24, \text{ iar } p\beta_6 \text{ pentru } [Fe(CN)_6]^{3-} = 31.$$

Acest lucru este de înțeles deoarece ionul Fe^{3+} mai mic creează un cîmp electrostatic mai puternic în jurul său și atrage liganzii mai tare decît Fe^{2+}.

Tabelul 8.2

Valori pK_i pentru constantele de instabilitate ale diferiților ioni cu modificarea sarcinii ionului central R

Tipul de ioni complex	pK_i			
$r = 104 \pm 6$ pm	K^+	Sr^{2+}	La^{3+}	
ROH^{z-1}	(—0,7)	1,0	3,8	—
RS_2O^{z-2}	0,1	2,0	—	—
$RP_3O_9^{z-3}$	1,2	3,4	5,7	—
$RFe(CN)_6^{z-3}$	1,2	2,8	3,7	—
$r = 127 \pm 6$ pm	Na^+	Ca^{2+}	Y^{3+}	Th^{4+}
RIO_3^{z-1}	—	9,0	—	2,9
RNO_3^{z-1}	—	0,3	—	0,6
RSO_4^{z-1}	0,7	2,3	3,5	4,1
$RC_2O_4^{z-2}$	—	3,0	7,3	—
$R(EDTA)^{z-4}$	—	11,1	18,0	—
$r = 109 \pm 4$ pm	Ag^+	Hg^{2+}	Tl^{3+}	
ROH^{z-1}	2,3	10,3	14,8	—
RNH_3^{z-1}	3,2	8,8	—	—
RCl^{z-1}	2,7	5,3	8,1	—
RBr^{z-1}	9	9,1	9,7	—

Al doilea aspect al influenței ionului central este raza sa. Pentru ionii divalenți ai metalelor perioadei a 4-a se întîlnește o ordine de stabilitate, concordantă cu scăderea razelor ionice, astfel:

Stabilitatea $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$
Raza ionică
M^{2+} [pm]: 91 83 82 78 69 74.

Se constată, de asemenea, o corelație între raza ionilor centrali și raza liganzilor (tabelul 8.3).

Cationii mici formează cei mai stabili complecși cu anionii mici, în timp ce cationii voluminoși formează complecși stabili cu anionii mari.

În cazul anionilor tri- sau tetravalenți stabilitatea complecșilor trece printr-un maximum la calciu. Se apreciază că, în acest caz, un efect de chelare se suprapune peste efectele electrostatice.

Modificarea stabilității unor complecși în funcție de mărimea anionului

Tipul de ioni complecși	Anion	pK penru complecși de tip:			
		MgX^{2-z}	CaX^{2-z}	SrX^{2-z}	BaX^{2-z}
MOH^+		2,58	1,30	0,82	0,64
MCH_3COO^+		0,82	0,77	0,44	0,31
$MCH_3CH\,NH_2COO^+$		1,96	1,24	—	0,77
MC_2O_4		3,43	3,00	2,54	2,33
$MP_3O_4^-$		3,31	3,47	3,35	3,25
$MP_4O_{12}^{2-}$		5,17	5,47	5,11	5,00
$MEDTA^{2-}$		8,69	10,59	8,63	7,76
MNO_3^+	mare	0,00	0,28	—	0,92
MIO_3^+	mare	0,72	0,89	1,00	1,05
MS_2O_3	mare	1,84	1,98	2,04	2,33

Al treilea aspect al influenței ionului central îl reprezintă formarea de legăturii π cu liganzii. Astfel, cu toate că mărimea sarcinei crește în ordine de la Cu^+, Zn^{2+}, Ga^{2+} și Ag^+, Cd^{2+}, In^{3+}, stabilitatea complecșilor scade. Acest efect nu trebuie pus doar pe seama razelor și a efectului polarizant al ionului central ci și asupra unei legăturii π suplimentare care se formează între ionul central și liganzi.

Influența liganzilor se manifestă cu destulă pregnanță. Liganzii monodentați posedă un singur atom donor care se leagă de ionul central. Aceștia sînt fie ioni monoatomici: H^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, fie ioni multiatomici: CN^-, SCN^-, NO_3^-, NO_2^-, $RCOO^-$, fie molecule: R_3N, R_3P, CO, R_2S, R_3PO, R_2SO, NH_3, H_2O sau piridină. Liganzii multidentați se leagă de ionul central prin mai mulți atomi donori: etilendiamină, trietilentetraamină, EDTA etc. După modelul electrostatic, importanță mare o are încărcarea electrică la ioni și momentul de dipol al moleculelor și anume, stabilitatea complecșilor este optimă la încărcare maximă, la moment de dipol maxim, corelate cu raza minimă a liganzilor. Și aici trebuie să existe o corespondență între aceste caracteristici ale liganzilor și cele similare ale ionului central și, desigur, prin formarea de legături π.

Numărul liganzilor și poziția lor, deci simetria cîmpului de liganzi, influențează într-o măsură determinantă stabilitatea complecșilor (v. cap. 3).

Revăzînd factorii discutați, constatăm că stabilitatea termodinamică a complecșilor este o funcție, în primul rînd, de tăria legăturii metal-ligand, iar aceasta depinde printre altele de:

a) energia și simetria orbitalilor disponibili ai ionului metalic;

b) mărimea suprapunerii între orbitalii ionului metalic și cei ai liganzilor;

c) tăria și simetria cîmpului format de liganzi;

d) posibilitatea formării de legături π suplimentare față de legătura σ metal-ligand.

Distribuția sarcinei în jurul ionului central are mare importanță. Se poate imagina un complex ca fiind format printr-un proces de donare a unei perechi de electroni de la ligand spre atomul central. În acest fel un ion divalent în complex octaedric primește 6 perechi de electroni care se acumulează în jurul său. Dar atomul central are și el o afinitate pentru electron exprimată prin potențialul său redox. Atomii cu E° negativ și mare vor atrage slab electronii și vor forma complecși stabili doar cu liganzii puternic electronegativi. Spre exemplu Mg^{2+} cu $E^{0}_{Mg^{2+}/Mg} =$ $= -2{,}37$ V formează complecși stabili cu oxigenul ca ligand.

La cealaltă extremă se situează atomii metalelor nobile cu E° pozitiv care acceptă electronii mai ușor și deci vor forma cei mai stabili complecși cu liganzi ușor polarizabili, cum sînt sulful sau iodul.

Pe această bază au fost clasificați atomii centrali acceptori în două clase:

— clasa **a** cuprinde acceptorii ce formează cele mai stabile combinații complexe cu liganzii ce conțin elemente din perioada a doua, deci cu N, O, F;

— clasa **b** cuprinde acceptorii care prezintă complecși stabili cu atomi donori din perioadele 3—4 etc., deci cu P, S, Cl, As, Br, I.

Acceptorii de clasă **b** au valori pozitive ale potențialelor redox E°. Ei se găsesc dispuși aproape triunghiular în tabelul periodic:

		Cu		
Rh	Pd	Ag	Cd	
Ir	Pt	Au	Hg	Tl

Elementele din apropierea acestora (stînga sau dreapta) sînt acceptori de clasă **b.** Celelalte elemente metalice, ca și nemetalele ce formează complecși sînt acceptori de clasa **a.**

Acceptorii de clasă **a** sînt sinonimi cu acizii duri, iar cei de clasă **b** cu *acizii moi* (v. cap. 7, conceptul HSAB).

În general, caracterul de clasă dur sau moale al unui anumit ion nu este o constantă, ci depinde de starea de oxidare a elementului și de natura liganzilor. Din acest punct de vedere este instructivă, mai ales calitativ, *teoria lui Ussanovich* asupra funcției chimice (v. cap. 7).

Cînd un element formează compuși în mai multe stări de oxidare, cum este spre exemplu manganul, se atinge un maximum de caracter dur la o valoare intermediară a numărului de oxidare. Astfel Mn (II) este dur, Mn (IV), Mn (V) și Mn (VII) sînt moderați moi, iar Mn (I) și Mn (—1) sînt foarte moi.

În stabilirea contribuției celui de-al doilea factor, și anume natura liganzilor, P e a r s o n apreciază că liganzii care transferă sarcina negativă la ionul metalic vor crește caracterul de clasă **b** al acestuia, da-

torită faptului că un astfel de transfer de sarcină este echivalent cu reducerea stării lui de oxidare.

În ultimul timp există numeroase lucrări care caută să coreleze caracterul tare sau moale al acizilor cu diferite proprietăți ca polarizabilitatea, electronegativitatea, redox etc.

Un progres însemnat pentru aprecierea cantitativă a acestor proprietăți îl reprezintă teoriile moderne asupra reactivității chimice, cum ar fi teoria orbitalilor moleculari de frontieră HOMO-LUMO, și teoria reacțiilor periciclice în care conceptele energetice se îmbină în mod perfect cu conceptele de simetrie a orbitalilor și de conservare a acesteia.

8.5. CINETICA REACȚIILOR DE COMPLEXARE

Combinațiile complexe participă la un număr foarte mare de reacții și studiul acestora ca și interpretările teoretice la care s-a ajuns reprezintă cele mai promițătoare progrese pentru chimia anorganică în general.

Regăsim la complecși toate reacțiile întîlnite la compușii anorganici și organici simpli. Dacă ar fi să restrîngem discuția asupra reacțiilor în fază apoasă, cum în soluție apoasă ionii metalelor sînt aproape invariabil complexați cu molecule de apă, reacțiile lor înseamnă înlocuirea moleculelor de apă din sfera de coordinare cu un alt ligand, deci reacțiile de substituție apar ca fiind cele mai frecvente și caracteristice. Dar complecșii pot avea diferite stereochimii și cinetica reacțiilor depinde de geometria complexului. Din aceste considerente vom trata mai întîi reacțiile complecșilor plan-pătrați și apoi a celor octaedrici sau tetraedrici.

8.5.1. REACȚII ALE COMPLECȘILOR PLAN-PATRAȚI

8.5.1.1. **Reacții de substituție.** Reacțiile de substituție în chimia anorganică includ înlocuirea unui ligand L în complexul de coordinare cu un alt ligand Y și, de asemenea, înlocuirea metalului din complex M cu un alt metal M′ cu păstrarea învelișului de coordinare. Aceste reacții sînt denumite *reacții de substituție nucleofilă SN* și respectiv de *substituție electrofilă SE:*

$$ML_n + Y \longrightarrow ML_{n-1}Y + L \qquad SN$$

$$ML_n + M' \longrightarrow M'L_n + M \qquad SE$$

Reacțiile de substituție a metalului, *SE,* deși cunoscute:

$$[CoCl(NH_3)_5]^+ + Hg^{2+} \longrightarrow [HgCl(NH_3)_5]^+ + Co^{2+}$$

sînt mai rare și mai puțin caracteristice.

Incomparabil mai frecvente sînt reacțiile de substituție nucleofilă, a liganzilor.

Un mare număr de complecşi plan-pătraţi îi formează metalele tranziţionale cu configuraţia electronică d^8 cum sînt:

Grupa VIII B	Grupa I B	
Ni (II)	—	
Rh I	Pd (II)	
Ir (I)	Pt (II)	Au (III)

Studiul substituţiei se realizează cu atît mai uşor şi sigur cu cît viteza reacţiilor este mai mică. Un complex care schimbă lent liganzii este un *complex cinetic stabil*, iar combinaţiile la care substituţia linganzilor se face cu mare viteză sînt denumite *cinetic-labile* (sau *instabile*). Din acest punct de vedere, cel mai bine studiaţi au fost complecşii platinei (II), şi aceasta deoarece:

— Pt (II) formează aproape exclusiv complecşi plan-pătraţi; spre deosebire de complecşii Ni (II) care sînt frecvent octaedrici;

— Pt (II) este stabilă la oxidare, mai stabilă ca Rh (I) sau Ir (I);

— complecşii Pt (II) sînt cinetic stabili, spre deosebire de cei similari ai Ni (II) care schimbă liganzii cu viteze de reacţie de 10^6 ori mai mari ca cei ai platinei [9].

Se consideră posibil ca substituţia liganzilor să se efectueze prin două mecanisme, fiecare dintre ele caracterizat printr-o etapă lentă — determinantă de viteză şi o etapă rapidă.

Primul mecanism este următorul:

$$ML_n \longrightarrow ML_{n-1} + L \quad \text{lent}$$
$$ML_{n-1} + Y \longrightarrow ML_{n-1}Y \quad \text{repede}$$

Acest proces este o substituţie nucleofilă asincronă, unimoleculară *SN*1, numită încă şi *proces de disociere*, deoarece în prima etapă complexul este disociat. Formarea complexului activat necesită o energie mai mare pentru prima etapă şi, de aceea, ea este dependentă de concentraţia complexului $[ML_n]$ şi nu de aceea a ligandului [Y], fiind de ordinul unu faţă de complex şi de ordinul zero faţă de Y. Se înţelege că în prima etapă, prin disocierea complexului ML_n numărul de coordinaţie al metalului a devenit mai mic.

Al doilea mecanism al substituţiei nucleofile se formulează astfel:

$$ML_n + Y \longrightarrow ML_n Y \ \text{lent}$$
$$ML_n Y \longrightarrow ML_{n-1} Y + L \ \text{repede}$$

Este un mecanism sincron bimolecular *SN*2, sau de deplasare. Comlexul activat posedă un număr de coordinare mai mare ca al reactantului, iar viteza de substituţie depinde de concentraţia şi de tăria nucleofilă a ligandului Y ca şi de concentraţia complexului:

$$v = k_1[ML_n]\,[Y] + k_2[ML_n].$$

Stabilirea cu precizie a unui mecanism sau altul este destul de dificilă, deoarece complexul activat nu poate fi detectat direct decît în cazuri rare.

Mecanismul sincron *SN2*, numit încă și *mecanism asociativ* poate decurge și el în două moduri: prin atragerea în sfera de coordinare a unui alt ligand Y (mecanism k_Y) sau a unei molecule de solvent S (mecanism k_S) după etapele redate în figura 8.22 pentru reacția:

$$ML_3X + Y \longrightarrow ML_3Y + X.$$

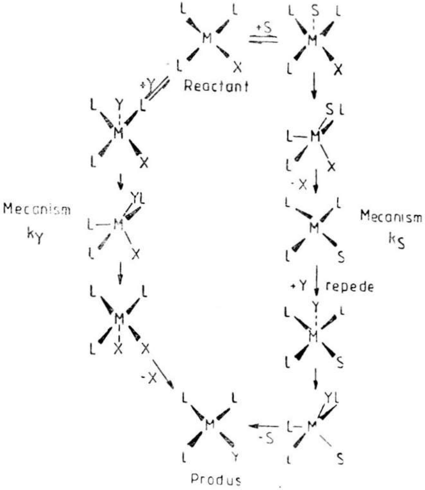


Fig. 8.22. Mecanism asociativ în substituția ligandului din complecșii plan-pătrați.

După mecanismul asociativ k_Y, în urma atacului nucleofil al ligandului Y se trece într-o stare de tranziție pentacoordinată, probabil cu o structură trigonal bipiramidală. Al doilea mecanism asociativ k_S conduce tot la un complex activat trigonal bipiramidal, exceptînd cazul în care molecula de solvent este grupa intrată în complex.

Un număr mare de date experimentale au fost acumulate în favoarea mecanismului k_S.

Diagrama orbitalilor moleculari pentru un complex plan pătrat este redată în figura 8.23. O constatare importantă este aceea că orbitalii *p* și *s* nu sînt utilizați în legătura σ metal-ligand. Acești orbitali sînt folosiți pentru adiția celui de-al cincilea ligand pe substratul plan-pătrat și astfel se realizează mecanismul asociativ.

Este de menționat că mulți complecși cu configurația metalului d^8 posedă pentacoordinare, cum sînt compuși ai Fe(O), Ru(O), Os(O), Co(I), Rh(I), Ir(I) sau ai Ni(II) ca: $Fe(CO)_5$, $[CoL_2(CO)_3]^+$ sau $[Ni(CN)_5]^{3-}$.

Intermediarii pentacoordinați au putut fi puși în evidență [10].

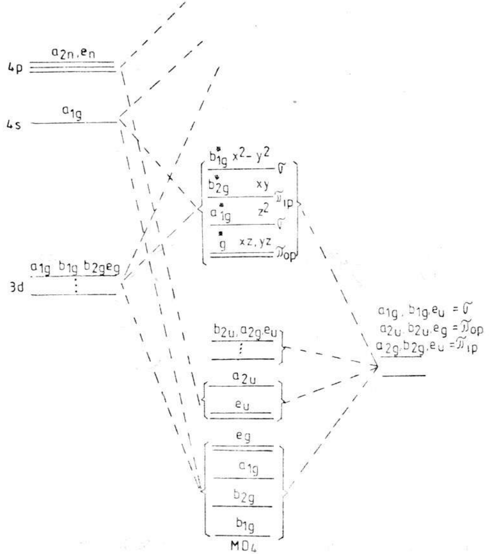
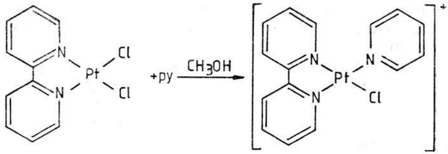


Fig. 8.23. Diagrama tipică a nivelelor de energie pentru complecșii ML_4 (simetrie D_{3h}):
M — metal de tranziție; L — ligand tip donor de electroni N.

Constanta de viteză a fost verificată pentru reacția:



Concentrația complexului platinei a trecut de la 10^{-5} la 10^{-4} m, iar concentrația piridinei a scăzut de la 0,122 la 0,03 m [11]. Constanta de viteză observată, redată în figura 8.24, este

$$k_{obs}=k_S+k_Y\ [\text{Piridină}]$$

și din figură se constată o dependență liniară a k_{obs} de concentrația piridinei, în timp ce k_S a fost complet neglijabil în acest caz.

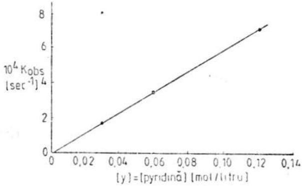
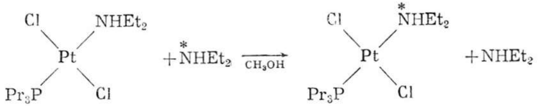


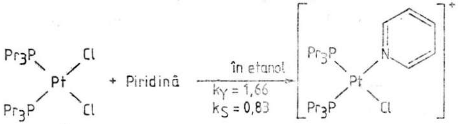
Fig. 8.24. Verificarea legii de viteză.

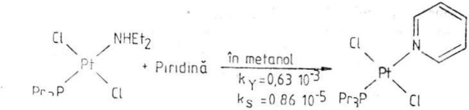
Studiile întreprinse asupra reacției



au fost efectuate în diferiți solvenți, atît polari cît și nepolari [12].

O comparație între următoarele reacții furnizează natura mecanismelor:





Se constată că atît k_Y cît și k_S descresc cu un factor de aproximativ 1000, deci ambele constante de viteză au fost afectate în mod egal, aceasta sugerează că ambele mecanisme apar în același proces de substituție. Este astăzi în general acceptat că aceste mecanisme sînt normale pentru complecșii plan-pătrați ai ionilor metalici cu spin minim, configurația d^8.

Reacțiile de substituție *SN2* sînt influențate de mai mulți factori și anume:

a) natura grupării intrate în complex;

b) efectul altor grupări din complex:

— liganzi în poziția *trans* față de gruparea deplasată;

— liganzi în poziția *cis* față de gruparea deplasată;

c) natura grupării deplasate;

d) natura ionului metalic central.

Pentru Pt(II), ca și pentru alți ioni d^8, primii trei factori descresc factori descresc ca importanță în ordinea scrisă $a>b>c$.

Influența grupării intrate în complex. Ligandul reactant care intră în complex posedă o anumită tărie de atac nucleofil, deci o ***nucleofilicitate***. De menționat că nucleofilicitatea unui reactant este diferită de bazicitatea acestuia, termenul de bazicitate fiind provenit din considerente termodinamice și definit ca pK_a a acidului conjugat unei baze *Lewis*. Nucleofilicitatea este un termen cinetic și redă influența grupei reactante asupra vitezei de reacție într-o substituție nucleofilă.

Nucleofilicitatea și bazicitatea pot evolua în paralel, dar nu sînt echivalente.

O relație bine verificată practic, care redă legătura dintre reactivitate și nucleofilicitate, este *relația Swain—Scott* [13].

$$\log \frac{k}{k_0} = sn$$

Această ecuație redă abilitatea (tăria) unui agent nucleofil dat de a substitui Br^- din CH_3Br (în proces asociativ) față de abilitatea apei ca nucleofil în această reacție.

Constanta de viteză pentru CH_3Br+agentul nucleofil$=k$, iar pentru $CH_3Br+H_2O=k_0$. De subliniat că $\log \frac{k}{k_0}$ este egal cu produsul a două constante n și s. Constanta n este o constantă de nucleofilie, un număr caracteristic, comparativ cu apa pentru care $n=0{,}0$ prin definiție. Constanta $s=1{,}0$ pentru CH_3Br.

Datele obținute prin aplicarea relației *Swain-Scott* sînt importante deoarece:

— cunoașterea valorilor s și n pentru diferiți agenți nucleofili sau electrofili poate fi utilizată pentru a prezice viteza unei reacții;

— valorile n pentru diferiți agenți nucleofili pot fi utilizate pentru a înțelege factorii care determină nucleofilicitatea.

Pentru cazul particular al Pt(II) și cele două mecanisme asociative, ecuația *Swain-Scott* devine:

$$\log \frac{k_Y}{k_S} = sn_{Pt}$$

iar valorile obținute pentru *trans* — $[Pt(py)_2Cl_2]$ și CH_3I sînt redate în tabelul 8.4. Toate reacțiile au fost efectuate în metanol deci k_S este constanta de viteză a complecșilor platinei cu metanolul.

Tabelul 8.4

Constante de nucleofilie n și valori pK_a pentru diferite structuri nucleofile *Trans*— $[Pt(py)_2Cl_2]$ și CH_3I

Nucleofilul	n°_{Pt}	$n^\circ_{CH_3I}$	pK_a
CH_3OH	0,0	0,0	—1,7
F^-	<2,2	~2,7	3,45
Cl^-	3,04	4,37	—5,7
NH_3	3,07	5,50	9,25
piperidină	3,13	7,30	11,21
Piridină	3,19	5,23	5,23
NO_2^-	3,22	5,35	3,37
N_3^-	3,58	5,78	4,74
Br^-	4,18	5,79	—7,7
$(CH_2)_4S$	5,14	5,66	—4,8
I^-	5,46	7,42	—10,7
Ph_3Sb	6,79	<2,0	—
Ph_3As	6,89	4,77	—
CN^-	7,14	6,70	9,3
Ph_3P	8,93	7,00	2,73

$$sn^\circ_{Pt} = \log\left[\frac{k_Y}{K_S/[\mathrm{MeOH}]}\right] = \log\left(\frac{K_Y}{K_s^\circ}\right)$$

$s=I$ pentru [*trans* — $Pt(py)_2Cl_2$] iar [MeOH]=24,9 M la 30°C

Datele furnizate de tabel permit unele concluzii astfel:

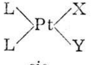
1) Nucleofilicitatea ionilor de halogenură descrește în ordine de la $I^- > Cl^- > Br^- \gg F^-$.

2) Bazele grupei V A, exceptînd aminele, sînt excelenți nucleofili pentru Pt(II), iar nucleofilicitatea lor scade în ordinea: fosfine>arsine> >stibine ≫amine.

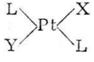
3) Donorii cu sulf sînt agenți nucleofili mai buni ca donorii cu oxigen.

Aceste concluzii pot fi de mare importanță atunci cînd se urmărește sinteza unui anumit complex.

Influența liganzilor din complex. Efectul trans. La complecșii de tip PtL_3X substituția unui ligand L cu un alt ligand Y se poate face în poziția *cis* sau *trans* față de ligandul X:



cis



trans

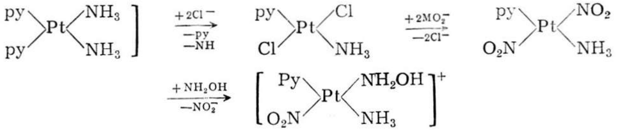
W e r n e r (1893) și C e r n i a e v (1920) au studiat intens acest proces și au constatat că proporția dintre izomerii *cis* și *trans* obținuți depinde de natura ligandului X care are o preferință mai mică sau mai mare de a orienta substituția în poziția *trans* față de el însuși.

Din punctul de vedere al efectului cu care ligandul coordinat X orientează substituția în *trans*, liganzii au fost ordonați astfel:

$$F^- \sim H_2O < OH^- < NH_3 < Cl^- < Br^- < SCN^- < I^- \sim NO_2^- \sim C_6H_5^- < CH_3^- \sim$$
$$\sim S{=}C(NH_2)_2 < \text{fosfine} < \text{arsine} \sim H^- \ll CO \sim C_2H_4 \sim CN^-$$

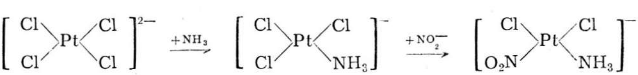
Se constată că ionul OH^- este un nucleofil slab în timp ce fosfinele sînt nucleofili puternici. Aceste constatări arată că la atacul nucleofil, bazicitatea grupării joacă un rol subsidiar. Mai importantă este polarizabilitatea liganzilor pentru proprietățile lor nucleofile.

De exemplu în seria de reacții:

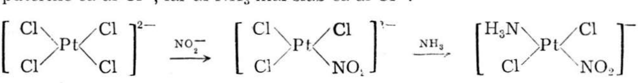


toate substituțiile sînt în *trans* și se respectă ordinea prezentată mai sus. O regulă dedusă empiric afirmă că ***în celelalte condiții egale, legătura metal-halogen este mai labilă ca legătura metal-azot.***

Cunoscînd acest efect se pot sintetiza fie izomeri *cis*, fie *trans*. De exemplu din $[PtCl_4]^{2-}$ se poate prepara izomerul *cis*- $PtCl_2(NO_2)(NH_3)$ astfel:

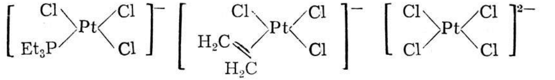


în timp ce pentru sinteza izomerului *trans* trebuie să se schimbe ordinea adăugării reactivilor, deoarece efectul *trans* al grupării NO_2^- este mai puternic ca al Cl^-, iar al NH_3 mai slab ca al Cl^-:



Este cazul să se facă precizarea că *efectul trans* este un fenomen cinetic în timp ce ***influența în trans*** este unul termodinamic. Prezența unui anumit ligand în poziția *trans* poate duce la labilizarea legăturii ligandului din *trans*, deci la mărirea distanței metal-ligand. Cum această influență afectează complexul în starea lui fundamentală (nu într-o reacție), el poate fi măsurat prin mai multe metode: raze X, IR, RMN,

RNQ etc. Un exemplu îl furnizează următorii complecşi la care lungimea



unei legături Pt—Cl depinde de natura grupării din poziţia *trans* [14].

Aceasta este influenţa *trans*. Efectul *trans* este efectul unui ligand coordinat asupra vitezei de substituţie a ligandului opus lui. Studii mai recente [15], prin calcule de orbitali moleculari pentru legături σ metal-ligand Pt—N în compusul *trans* — $PtCl_2(NH_3)L$, au arătat că tăria legăturii Pt—N scade atunci cînd L este înlocuit de la H_2O la CH_3^- în ordinea $H_2O \geqslant H_2S \geqslant Cl^- \geqslant P_3 \geqslant H^- \geqslant CH_3$.

S-a propus mecanismul prezentat în figura 8.25.

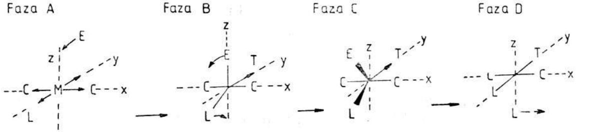


Fig. 8.25. Mecanismul substanţei ligandului T în complexul $PtCl_2(NH_3)T$.

Influenţa altor grupări din complex. Liganzi *cis* faţă de grupa intrată în complex.

Există, în anumite cazuri, un efect *cis* al liganzilor, mult mai puţin marcat ca cel *trans*. De exemplu pentru reacţia:



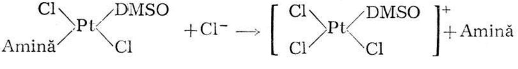
Prin constrast efectul *cis* al aceloraşi liganzi prezintă valorile:

$$C = CH_3^- > C_6H_5^- > Cl^-$$

$$\frac{kY(C)}{kY(Cl)} = 3,6 \qquad 2,3 \qquad 1,0$$

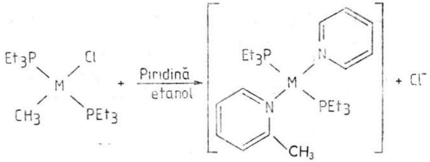


Natura grupei deplasate. Natura grupei deplasate poate afecta şi ea viteza reacţiei de substituţie. Mai multe observaţii pentru reacţia



au stabilit că pe măsură ce bazicitatea aminei crește, înlocuirea ei în complex se face mai dificil [16]. Această constatare este importantă pentru a stabili viteza de înlocuire a liganzilor.

Efectul ionului metalic. Următoarea reacție ilustrează efectul ionului metalic asupra vitezei de substituție a liganzilor în complecși plan-pătrați:



— pentru M=Ni $k_Y=33\ m^{-1}\cdot s^{-1}$

— pentru M=Pd $k_Y=0{,}58\ m^{-1}\cdot s^{-1}$

— pentru M=Pt $k_Y=6{,}7\cdot 10^{-6}\ m^{-1}\cdot s^{-1}$

Efectul solventului. Reacția dintre *trans* — $PtCl_2(py)_2$ și Cl^- a fost studiată cu ajutorul izotopilor radioactivi ai clorului, ^{36}Cl:

$$trans - PtCl_2(py)_2 + 2{*}Cl^- \rightleftharpoons Pt{*}Cl_2(py)_2 + 2Cl^-$$

Anionii clorură marcați au fost înlocuiți în complecși. Lucrîndu-se în diferiți solvenți s-a găsit că viteza de reacție diferă foarte mult, solvenții putînd fi împărțiți în două categorii:

— în prima categorie intră apa, metanolul, DMSO, nitritul de metil, în care viteza de reacție este aproape independentă de concentrația în ioni de clorură;

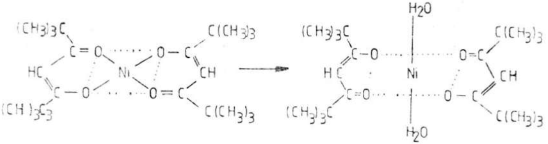
— a doua categorie o reprezintă CCl_4, benzenul, alcoolul terțbutilic, diclorura de etenă, acetatul de etil, în care viteza de reacție este dependentă de concentrația în ioni clorură.

Solvenții din prima grupă au, în general, o coordinare și o ionizare puternică, în timp ce solvenții din a doua grupă coordinează slab și nu promovează ionizarea. Se pare că complexul de Pt(II) suferă un atac nucleofil dacă solventul este apa sau metanolul, dar nu și în cazul benzenului sau a tetraclorurii de carbon.

8.5.1.2. **Reacții de adiție.** În compușii complecși în care atomul central nu a atins numărul maxim de coordinație, se pot adiționa în continuare liganzi. Prin adiție se creează noi legături chimice, iar legăturile vechi nu suferă modificări importante (exceptînd o oarecare schimbare a lungimii lor).

Complecșii plan-pătratici reprezintă un exemplu caracteristic pentru reacțiile de adiție, mai ales cînd acestea conduc la creșterea numărului de coordinație de la patru la șase, cu modificarea corespunzătoare a geometriei din plan-pătrat în octaedru. Astfel, β-dicetonații nichelului (II)

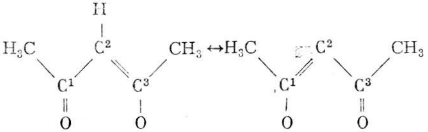
reacţionează cu liganzii monodentaţi ca piridina, amoniacul, apa cu formare de complecşi octaedrici:



Compus roşu, diamagnetic Compus albastru paramagnetic

Reacţiile de adiţie pot fi considerate şi tip acid-bază *Lewis*, complexul reactant fiind acceptor de perechi de electroni, deci acid *Lewis*, iar moleculele de apă adiţionate drept baze — *Lewis*.

În general, β-dicetonaţii posedă un anion în care electronii π sînt delocalizaţi, astfel încît legăturile dintre atomii de carbon C^1—C^2 şi C^2—C^3 ca şi cele C—O sînt echivalente:



Din cauza uşurinţei cu care β-dicetonaţii se dizolvă în solvenţi organici şi reacţionează la atomul central, aceştia sînt utilizaţi frecvent ca materii prime pentru prepararea altor complecşi chelaţi cu număr de oxidare diferit la atomul central.

8.5.2. REACŢII ALE COMPLECŞILOR TETRAEDRICI

Complecşii tetraedrici sînt în general mai labili şi din acest motiv li s-au consacrat mai puţine studii. Mecanismul de înlocuire a liganzilor în complecşii tetraedrici ai Si, Ge, Sn este diferit faţă de cel ai complecşilor carbonului în care intermediarii pentacoordinaţi se pot forma cu mai multă uşurinţă, datorită energiei mai scăzute. Mecanismul predominant este *SN*2.

Moleculele de solvent se pare că participă la multe reacţii ale complecşilor tetraedrici. De exemplu reacţia:

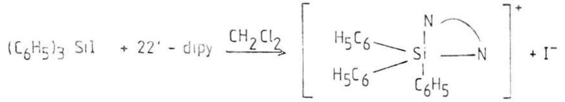
$$(C_5H_5)_2TiBr_2+2R_4NCl \longrightarrow (C_5H_5)_2TiCl_2+2R_4NBr$$

se desfăşoară în benzen sau THF şi viteza de reacţie este proporţională cu $[R_4NCl]$, sugerînd astfel un mecanism *SN*2.

În schimb la folosirea LiCl în locul sării cuaternare de amoniu, viteza de reacţie este independentă de [LiCl] şi este mai scăzută. Se pre-

supune că etapa determinantă de viteză este deplasarea nucleofilă **a** moleculelor de solvent.

O dovadă în sensul că orbitalii *d* ai siliciului participă la reacție, este faptul că există compuși pentacoordinați ai Si. Astfel din $SiCl_4$, prin intermediul anionului stabil SiF_5^-, ia naștere SiF_6^{2-}. Pe de altă parte compușii de „siliconiu" sînt aducți ai R_3SiX cu diferite baze *Lewis* în care există un cation complex pentacoordinat al siliciului:



Un alt exemplu îl constituie hidroliza $SiCl_4$ care se pare că decurge tot după un mecanism *SN*1 după cum se constată din figura 8.26.

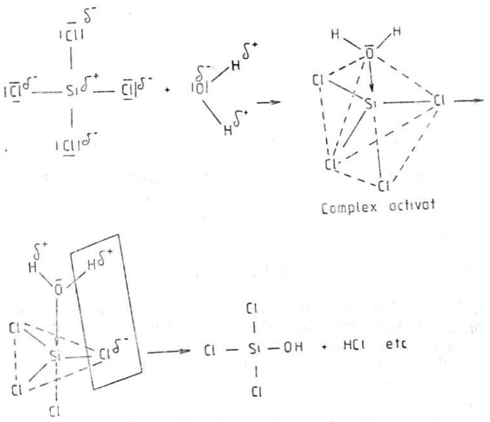


Fig. 8.26. Hidroliza $SiCl_4$ cu formarea clorsilanilor.

Urmarea acestui mecanism este păstrarea structurii geometrice inițiale a moleculei (la un mecanism *SN*2 ar fi de așteptat o inversiune *Walden*).

Pe această cale se desfășoară substituirea Cl prin OH. În același timp pot avea loc și reacții de polimerizare care conduc la un polimer tridimensional $Si(OH_2)_n$.

8.5.3. **REACŢII ALE COMPLECŞILOR OCTAEDRICI**

Cea mai mare parte a complecşilor formaţi de metalele de tranziţie posedă simetrie octaedrică şi din acest motiv reacţiile lor au fost cel mai bine studiate, fiind considerate de multe ori drept tipice pentru complecşi în general. Complecşii octaedrici manifestă o mare varietate de reacţii. În mod practic, toate tipurile de reacţii sînt întîlnite la aceşti complecşi şi sînt frecvent utilizate în sinteza anorganică fină.

Două mari categorii de reacţii se detaşează însă prin importanţa lor şi anume: *reacţiile de substituţie* şi *reacţiile de hidroliză.*

Coordinarea ionilor metalici în soluţie apoasă este de cele mai multe ori octaedrică, iar reacţiile acestor ioni reprezintă de fapt o substituire a moleculelor de apă cu un alt ligand. Pe de altă parte introducerea apei într-un complex este un proces de hidroliză şi el reprezintă a doua mare categorie de reacţii studiate.

8.5.3.1. **Reacţii de substituţie la compuşi octaedrici.** Studiul reacţiilor de substituţie în complecşii octaedrici a fost efectuat pe compuşi ai cobaltului (III), ei prezentînd avantajul unor viteze de schimb relativ lente.

În tabelul 8.5 se prezintă unii complecşi cinetic-labili şi cinetic inerţi.

Tabelul 8.5

Exemple de atomi centrali care formează complecşi cinetic labili şi stabili

Complecşi cinetic labili			Complecşi cinetic inerţi		
Configuraţie	Exemple		Configuraţie	Exemple	
d^0	$[Ca(H_2O)_6]^{2+}$		d^3	$[Cr(SCN)_6]^{3-}$	
d^1	$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$		d^5	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	t_{2g}^5 spin minim
d^2	$[V(H_2O)_6]^{3+}$		d^6	$[Co(NO_2)_6]^{3-}$	t_{2g}^6 spin minim
d^5	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	$t_{2g}^3\ e_g^2$ spin maxim		$[Fe(CN)_6]^{4-}$	t_{2g}^6 spin minim
d^8	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$				
d^9	$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$				
d^{10}	$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$				

Există peste 2 000 de aminocomplecşi ai Co(III) cu formulele generale:

$[Co(NH_3)]_6Y_3$ $\quad$ $[Co(en)_3]Y_3$

$[Co(NH_3)_5L_2]Y_3$ $\quad$ $[Co(en)_2L_2]Y_3$ $\quad$ $[Co(NH_3)_5Y]Y_2$

$[Co(NH_3)_4L_2]Y_3$ $\quad$ $[Co(en)L_4]Y_3$ $\quad$ $[Co(NH_3)_4Y_2]Y$

Prepararea relativ uşoară a acestor complecşi se bazează pe stabilitatea lor sau, altfel spus, pe faptul că aceşti complecşi schimbă liganzii cu viteză mică, sînt inerţi, deci stabili. Spre exemplu $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ este

neutru în apă, deci ionul complex nu disociază, amoniacul este bine fixat. Pînă la 100°C complexul este stabil față de acizi. Tratînd acest complex cu H_2SO_4 se formează HCl, dar nu se atacă sfera de coordinare a cobaltului:

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 + H_2SO_4 \longrightarrow [Co(NH_3)_6][HSO_4]_3 + 3HCl$$

Un alt exemplu îl reprezintă complecșii Co(III) cu liganzi bidentați ca $[Co(en)_3]X_3$ sau *cis* — $[Co(en)_2X_2]X$, care există sub formă de antipozi optici. Existența izomerilor optici izolabili este echivalentă cu a racemizare dificilă, deci cu o mare inerție cinetică a atomului central. La alți complecși de același tip, la care atomul central este cinetic labil, cum sînt cei de Ni(II), Co(II), Fe(II) nu există izomeri optici izolabili.

Înainte de a trece în revistă problematica substituției să amintim că la complecșii octaedrici are loc, de cele mai multe ori, o modificare disociativă a stereochimiei, adică în prima etapă va scădea numărul de coordinare al atomului central. Informații asupra celui mai important aspect al unui mecanism de reacție, și anume asupra complexului activat, îl oferă cercetările stereochimice. De remarcat că cercetările stereochimice și cinetice se completează reciproc, iar aprecierea definitivă asupra unui mecanism sau altul se poate face doar dacă aceste cercetări coincid. Din acest punct de vedere comportarea stereochimică a complecșilor octaedrici anorganici este mai complicată comparativ cu chimia organică la atomul de carbon saturat.

Din punct de vedere stereochimic substituția poate decurge ca un proces de disociere (asincron) sau de deplasare (sincron).

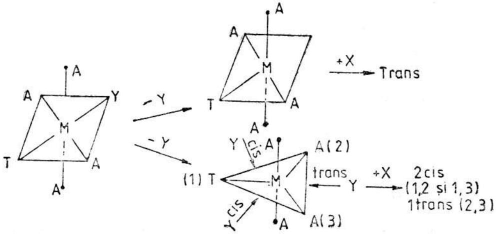


Fig. 8.27. Transformări stereochimice la reacții de substituție asincronă în complecși octaedrici.

Stereochimia în substituția asincronă. Plecînd de la un complex octaedric ML_4XY în care liganzii X și Y se găsesc în poziția *trans* unul față de celălalt, deplasarea unui ligand Y conduce la obținerea unei stări de tranziție pentacoordinate în două moduri (fig. 8.27):

1) se formează o piramidă tetragonală în care cei cinci liganzi și-au păstrat locurile și se menține deci și configurația *trans;*

2) se formează o bipiramidă trigonală, ceea ce presupune o schimbare a poziției liganzilor. Locul vacant rămas prin deplasarea ligandului X_d este disputat de cei doi liganzi vecini. Ocuparea acestei poziții de un ligand sau de celălalt va conduce la obținerea unor izomeri *cis* sau *trans*. Cum atacul ligandului care va intra în complex se face mai probabil pe laturile triunghiului decît în vîrful piramidei și cum intrarea ligandului pe două laturi conduce la izomeri *cis* și pe o latură la izomeri *trans* rezultă că noul complex format ML_4XX_t va trebui să fie un amestec de izomeri, în care izomerul *cis* să fie de două ori mai frecvent ca cel *trans*.

Stereochimia în substituția sincronă. În desfășurarea acestei reacții ia naștere o stare de tranziție heptacoordinată care are geometria unei bipiramide pentagonale. Atacul se poate efectua în două maniere:

— *Atac cis* (non-egde-Displacement). Acest atac este energetic favorizat și de aceea cel mai probabil. Nucleofilul care intră în complex X_i se poate mișca față de gruparea deplasată Y în două poziții vecine (suprafețele hașurate din figura 8.28). Gruparea deplasată Y nu este în primul moment stingherită și deci rămîne în complex, formîndu-se intermediarul heptacoordinat (nu este reprezentat în figură). În etapa următoare gruparea Y este deplasată și X_i ocupă vechea poziție în complexul octa-

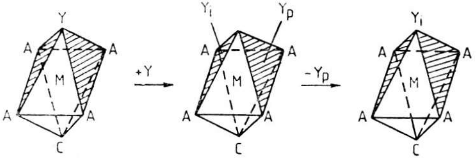


Fig. 8.28. Transformări stereochimice la substituția sincronă atac *cis* în complecși octaedrici.

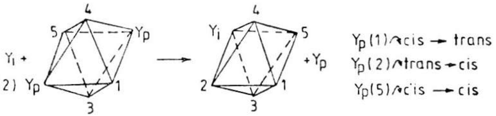


Fig. 8.29. Schema stereochimică la „Edge Displacement" în mecanismul *SN*1.

edric al lui Y. Existența unei poziții *trans* între doi liganzi din octaedru se va păstra și după substituția lui Y cu X_i.

— *Atac trans* (Edge-Displacement). La atacul *trans*, mai puțin favorabil energetic, X_i se apropie de o poziție care nu este vecină cu Y ci opusă acestuia. În starea de tranziție Y și X_i nu sînt deci liganzi vecini (fig. 8.29). Dacă gruparea Y este eliminată atunci rezultă un nou com-

plex octaedric cu o modificare de configurație *cis* → *trans*, *trans* → *cis* sau *cis* → *cis*.

În tabelul 8.6 se prezintă modificările de configurație la mecanisme *SN*1 sau *SN*2.

Tabelul 8.6

Modificarea configurației stereochimice pe parcursul reacției după mecanisme *SN*1 sau *SN*2 pentru 4 tipuri de complex activat

Reactantul	Asincron (*SN*1)		Sincron (*SN*2)	
	Piramidă tetragonală	Bipiramidă trigonală	Atac *cis*	Atac *trans*
$MA_4L_bL_a$	*cis* → *cis* *trans* → *trans*	*cis* → *cis* *cis* → *trans* *trans* → *cis* *trans* → *trans*	*cis* → *cis* *trans* → *trans*	*cis* → *cis* *cis* → *trans* *trans* → *cis*
$M(AA)_2L_bL_a$		d-*cis* → dl *cis* d-*cis* → l *cis* d-*cis* → *trans*		d-*cis* → l-*cis* d-*cis* → *trans*

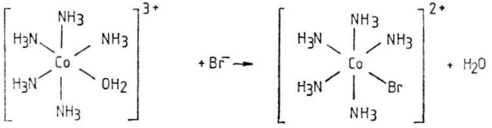
d — dextrogir; l — levogir.

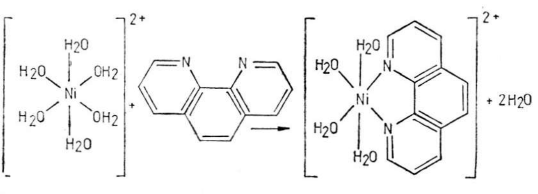
Se poate afirma că:

— dacă configurația reactanților nu se păstrează, se atribuie un mecanism *SN*1 fără reordonare și/sau un mecanism *SN*2 cu atac *cis*;

— dacă un reactant *trans* se transformă într-un produs *trans*, se poate conclude asupra unui atac *trans*, mecanism *SN*2.

Înlocuirea solventului coordinat (apa). Substituția unei molecule de apă din complex printr-un anion mai poartă denumirea de *aquație*:





Mecanismele acestei substituții pot fi cele menționate mai înainte. Manfred Eigen (premiul Nobel 1967) a găsit că mecanismul care

descrie cel mai bine înlocuirea apei cu un alt ligand este formarea unei perechi reactant-ion în prima etapă:

$$[M(H_2O)_6]^{n+} + X \rightleftharpoons [M(H_2O)_6]^{n+} \ldots X$$

$$[M(H_2O)_6]^{n+} \ldots X \rightleftharpoons [M(H_2O)_5X]^{m+} + H_2O$$

Deoarece ligandul X este în afara atracţiei ionului metalic, acest complex este denumit *complex sferă exterioară* şi semnifică faptul că ligandul nou este conţinut în afara sferei de coordinare a metalului. Formarea perechii reactant conduce la un intermediar heptacoordinat, procesul este asociativ sau, în cazul în care datele experimentale nu sînt clare pentru o astfel de stereochimie, se presupune un mecanism de interschimb (reprezentat în mijlocul figurii 8.30), în care există o slabă interacţie între grupă-

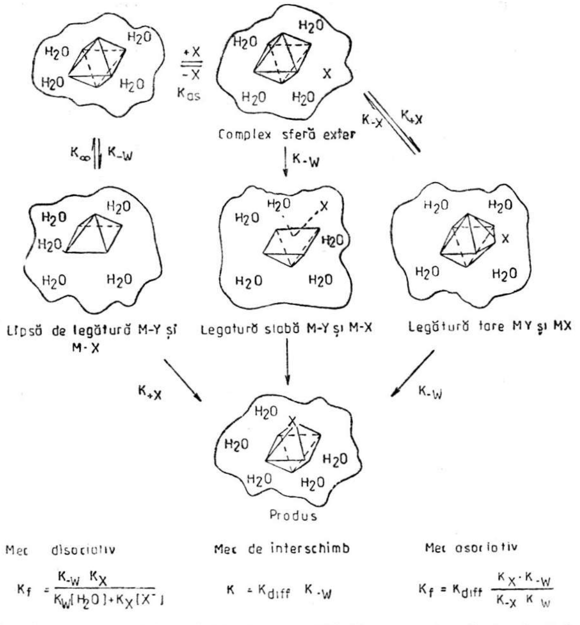


Fig. 8.30. Mecanisme în substituţia nucleofilă. Gruparea plecată Y este H_2O.

rile deplasate și cele intrate. Această interacție poate fi asociativă sau disociativă. A treia posibilitate ar reprezenta-o un proces disociativ, cu formarea unui intermediar pentacoordinat.

Datele experimentale acumulate conduc la acceptarea mecanismului disociativ ca mai frecvent în cazul ionilor divalenți.

Viteza reacțiilor de substituție a apei. Înlocuirea moleculelor de apă din sfera interioară (de coordinare) a unui complex, de către un alt ligand, atît pentru metalele din grupele A cît și pentru cele din grupele B se realizează cu o viteză extrem de diferită.

Constantele de viteză (reacții de ordinul întîi) pentru multe metale sînt prezentate în figura 8.31, iar în figura 8.32 se redau valorile log *k* în funcție de electronii *d* ai ionului metalic.

Din datele prezentate se constată următoarele:

a) la metalele din grupele A viteza de substituție crește în grupă cu raza ionică;

b) pentru ioni în aceeași stare de oxidare, metalele din grupele B nu manifestă aceeași creștere regulată a vitezei cu raza ionului;

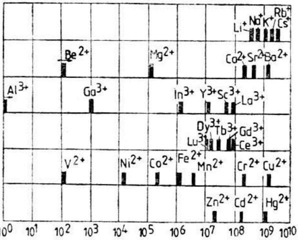


Fig. 8.31. Constante de viteză (în s^{-1}) pentru substituția moleculelor de apă la diferiți ioni metalici.

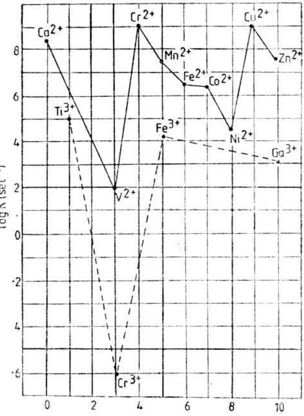


Fig. 8.32. Constante de viteză pentru substituția moleculelor de apă din ionii $[M(H_2O)_6]^{n+}$.

c) toți ionii pot fi grupați în patru clase:

C l a s a I. Schimbul de ligand (apă) se realizează foarte repede și este controlat în principal de difuzie ($k \geqslant 10^8$ s^{-1}). Această clasă cuprinde ioni din grupele I A, II A (exceptînd Be^{2+} și Mg^{2+}) și II B (excepție Zn^{2+}), la care se adaugă Cr^{2+} și Cu^{2+}.

C l a s a II. Constante de viteză de ordinul 10^4—10^8 s^{-1}. Această clasă cuprinde ionii 3+ ai lantanidelor, ionii 2+ ai primei serii de tranziție. Excepția o constituie V^{2+}, Cr^{2+} și Cu^{2+} ca și Mg^{2+}.

C l a s a III. Constantele de viteză sînt în jurul valorilor de la 0 la 10^4 s^{-1}. În această clasă se includ metalele Be^{2+}, Al^{3+}, V^{2+}.

C l a s a IV. Viteze foarte mici de schimb, cuprinse între 10^{-3} și 10^{-6} s^{-1} caracteristice pentru ionii Cr^{3+}, Co^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+} și Pt^{2+}.

În clasa I se pare că volumul ionului joacă un rol de prim ordin și că viteza mare de schimb este controlată de sarcina efectivă a ionului sau de alte proprietăți ce derivă din ea, cum ar fi suprapunerea orbitalilor între metal și ligand. Aceleași considerații sînt oarecum valabile și pentru ionii din clasele II și III, Be^{2+} constituind o mare excepție. Dimensiunea mică a ionului Be^{2+} nu ar fi o explicație a valorilor atît de mici comparativ cu vecinii săi din grupa II A, deoarece același proces nu este sesizabil la grupa I A unde litiul, deși cu rază foarte mică, se încadrează împreună cu ceilalți ioni din grupa sa (I A). S-ar putea ca și procesele inverse de hidroliză să existe concomitent și să modifice vitezele de substituție.

La elementele tranziționale, corelarea cu dimensiunea ionului nu mai este deloc posibilă. Astfel Cr^{2+}, Ni^{2+} și Cu^{2+} au dimensiuni aproape egale, dar vitezele de schimb sînt foarte diferite.

Se constată că ionii trivalenți schimbă moleculele de apă mult mai greu ca cei divalenți.

Se pare că ocuparea orbitalilor cu electroni și simetria acestora în cîmpul liganzilor reprezintă un factor explicativ al diferențelor mari privind vitezele de reacție [17]. Ideea aceasta presupune o diferență între energia de activare a reacției de substituție la trecerea ionului din starea fundamentală în starea de tranziție, sau o modificare a simetriei ionilor.

În primul rînd trebuie analizate cele două mari grupe de complecși și anume complecșii cinetic inerți și complecșii cinetic labili.

Cum trecerea ionului metalic din starea fundamentală în starea de tranziție se poate face prin diferite modificări de simetrie este normal să se calculeze energia de activare pentru fiecare simetrie în parte. Energia de activare mică va favoriza simetria respectivă în complexul activat. Calculele pleacă de la energia orbitalilor atomici și de la simetria lor.

Modificarea de energie se prezintă în figura 8.33 în interpretarea teoria cîmpului cristalin cu calcularea LFSE, iar în figura 8.34 se redă parametrul e_σ în funcție de configurația de bază a ionului metalic în MOM, parametrul e_σ reprezentînd diferența de energie între octaedru și structura posibilă a stării de tranziție. Pentru simplificare s-a considerat doar procesul disociativ (D).

Din datele prezentate se trag concluziile expuse în tabelul 8.7 cu privire la inerția sau labilitatea unui complex.

Se constată că toți complecșii cu spin maxim de la configurația d^3 la d^{10} sînt cinetic labili, iar labilitatea variază în ordinea:

$$V^{2+}_{(inert)} \ll Cr^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} \ll Cu^{2+} > Zn^{2+}.$$

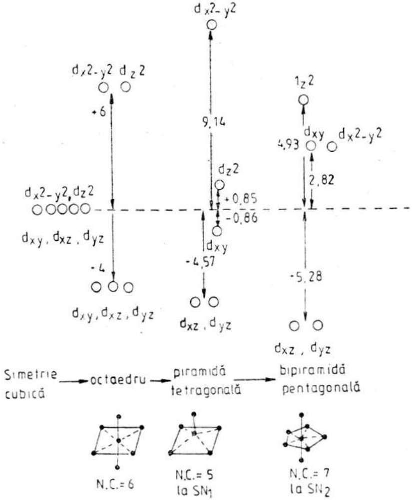


Fig. 8.33. Scindarea unei stări electronice în cîmpul de liganzi octaedrici, piramidă tetragonală SN1 şi bipiramidă pentagonală SN2. Cifrele indică diferenţe de energie în unităţi Dq.

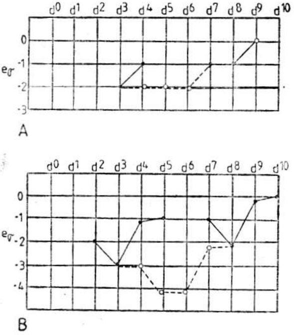


Fig. 8.34. Energia structurilor preferate de octaedri comparată cu două stări de tranziţie posibile în substituţia liganzilor după mecanismul D (disociativ).

Tabelul 8.7

Anticiparea labilității sau inerției cinetice pentru unii complecși octaedrici

Configurație electronică, d		Reacții de activare disociativă	
		Intermediar piramidă tetragonală C_{4v}	Intermediar bipiramidă trigonală C_{3h}
d^0		inert	inert
d^1		inert	inert
d^2		inert	inert
d^3		inert	inert
d^4	spin minim	inert	inert
	spin maxim	labil	labil
d^5	spin minim	inert	inert
	spin maxim	labil	labil
d^6	spin minim	inert	inert
	spin maxim	labil	labil
d^7	spin minim	labil	inert
	spin maxim	labil	labil
d^8		labil	inert
d^9		labil	labil
d^{10}		labil	labil

Energia structurii preferate, prezentată în tabelul 8.7, arată că ionii d^3 trebuie să fie inerți față de substituția ligandului, ceea ce se verifică experimental la $[V(H_2O)_6]^{2+}$. Pentru Ni^{2+} se prezice că va fi inert dacă structura stării de tranziție va fi bipiramida trigonală, dar labil la o structură de piramidă tetragonală. Complecșii cu spin minim avînd configurații d^4, d^5 și d^6 trebuie să fie inerți la substituția prin stările de tranziție amintite (de simetrie D_{3h} și C_{4v}). Mulți dintre complecșii Co(III) d^6 sînt într-adevăr inerți. De asemenea, ionii $[Cr(CN)_6]^{4-}$ — spin minim d^4 — și $[Mn(CN)_6]^{4-}$ — spin minim d^5 — sînt de asemenea inerți.

Complecșii cu configurația d^0, d^1, d^2 ar trebui să fie tot inerți după valorile e_σ. În realitate ei nu sînt chiar inerți. Lipsa de concordanță ar putea fi atribuită diferențelor mici ale valorilor parametrului e_σ pentru cele două stări de tranziție, care este deci utilizabil doar atunci cînd diferențele calculate sînt suficient de mari, oricum mai mari ca 1—2 unități e_σ.

Hidroliza acidă (solvoliza). Reacțiile de hidroliză acidă $pH \leqslant 3$ reprezintă procesul invers al celor de aquație și deci redau intrarea unei molecule de apă în sfera de coordinare a metalului, în locul unui ligand care părăsește ionul complex și care reprezintă gruparea deplasată

$$[Co(NH_3)_5]^{2+} + H_2O \underset{k_{aquație}}{\overset{k_{hidroliză}}{\rightleftharpoons}} [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + X^-.$$

Reacția prezentată, intens studiată, conduce la concluzia că ea decurge după un mecanism intermediar I_d nici asociativ nici disociativ, deși

există indicații și asupra mecanismului *SN1*. Cu mijloace clasice și cu radioizotopi s-a cercetat apariția și comportarea intermediarului $[Co(NH_3)_5]^{3+}$ și anume hidroliza $[Co(NH_3)_5]^{2+}$ unde X este Cl^-, Br^-, I^- în prezența cationilor metalici Ag^+, Tl^{3+} și Hg^{2+}. Dacă reacția de hidroliză ar decurge cu starea intermediară $[Co(NH_3)_5]^{3+}$, independent de ionii de halogenură și de metal, atunci produsul hidrolizei trebuie să conțină același raport între H_2O^{18} și H_2O^{16}.

Din datele tabelului 8.8 se constată că existența $[Co(NH_3)_5]^{3+}$ este asigurată în prezența ionilor Hg^{2+} și deci mecanismul este sigur *SN1* în acest caz.

Tabelul 8.8

Raportul izotopic $(H_2O)^{18}/(H_2O)^{16}$ în produsul de hidroliză al $[Co(NH_3)_5 L_a]^{2+}$

Stare de tranziție la SN_1: $[Co(NH_4)_5]^{3+}$.

$$[Co(NH_3)_5 L_a]^{2+} + H_2O(Ag^+, Tl^{3+}, Hg^{2+}) \longrightarrow [Co(NH_3)_5 \ldots H_2O]^{3+}$$

$L_a = Cl^-, Br^-, I^-$

I_a	Hg^{2+}	Ag^+	Tl^{3+}
Cl^-	1,012	1,009	0,996
Br^-	1,012	1,007	0,993
I^-	1,012	1,010	1,003

Utilizîndu-se ionul azidă N_3^- ca ligand, s-a dovedit prezența $[Co(NH_3)_5]^{3+}$ ca intermediar, deci tot un mecanism *SN*1:

$$[Co(NH_3)_5N_3]^{2+} + HNO_2 \xrightarrow[-2H_2O]{+2H_3O^+} [Co(NH_3)_5N_3NO]^{3+}$$

$$\longrightarrow [Co(NH_3)_5]^{3+} + N_2 + N_2O.$$

Mecanismul *SN1* este indicat și de alte date experimentale. Raportînd vitezele de hidroliză acidă la constantele de echilibru pentru reacția:

$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} + H_2O \rightarrow [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + X^-$$

unde $X = F^-$, $H_2PO_4^-$, Cl^-, Br^-, I^- și NO_3^- — prezentate în figura 8.35, s-a găsit o dependență față de ligandul schimbat din complex și această dependență față de nucleofilicitatea grupei deplasate este un argument pentru procesul disociativ, deci mecanism *SN1*.

O relație între experiment, interpretarea sa și concluzia trasă asupra mecanismului de reacție este redată succint în tabelul 8.9.

Viteza de schimb în complexul $[Co\,Cl\,X(en)_2]^+$, unde X este un ligand NH_2, OH, Cl, NCS, NO_2, pentru reacția:

$$[Co\,Cl\,X(en)_2]^+ + H_2O \rightarrow [Co\,X\,(H_2O)\,(en)_2]^{2+} + Cl^-$$

descrește în ordinea: $NH_2^- > OH^- > Cl^- > NCS^- > NO_2^-$, deci în ordinea în care forța de atracție a electronului de către gruparea X crește. O grupare bazică cum este NH_2 are tendința să formeze legături π cu metalul, prin donarea de electroni din orbitalii *p*. Aceasta are drept efect redu-

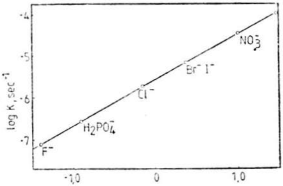


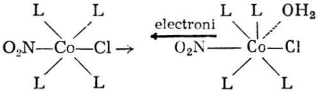
Fig. 8.35. Corelația dintre viteza hidrolizei acide cu constantă de echilibru.

Tabelul 8.9

Relație experiment-interpretare-concluzie la reacțiile de hidroliză

Experiment	Etapa determinată de viteză	Mecanism
Viteza de reacție scade cu tăria legăturii Co—Y	Scindarea legăturii Co—Y	Probabil SN_1
La complecșii cu ioni carboxilat ca liganzi Y, viteza de reacție scade cu creșterea bazicității	Scindarea legăturii Co-carboxilat	Probabil SN_1
Mărimea radicalului R în ionul carboxilat nu are nici o influență asupra vitezei de reacție	Lipsa unei influențe sterice a radicalului indică o neparticipare a unui al șaptelea ligand în etapa determinantă de viteză	Probabil SN_1

cerea sarcinei pozitive la atomul de metal, ceea ce facilitează ruperea legăturii Co—Cl. Mai departe legătura π se stabilizează la formarea intermediarului pentacoordinat. Aceste efecte scad cu descreșterea bazicității liganzilor OH^-, Cl^- și NCS^-. În cazul în care ligandul X este OH sau Cl, mecanismul favorizat este *SN1*. Cazul ligandului NO_2^- este diferit deoarece tendința sa ce a atrage electroni conduce la un mecanism *SN2* cu stare de tranziție heptacoordinată:



Schimbarea mecanismului de reacție în funcție de tendința de a forma legături π a ligandului rămas în complex este ilustrată și de datele prezentate în figura 8.36 și în tabelul 8.10.

Cercetări ulterioare ar putea elucida și contribuția altor factori la schimbarea de mecanism.

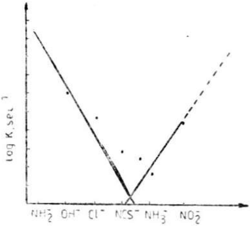


Fig. 8.36. Schimbarea mecanismului de reacție în funcție de tendința de legătură π a ligandului rămas la complecși octaedrici izomeri *cis*.

Tabelul 8.10

Constante de viteză și date stereochimice la hidroliza cîtorva complecși de tip $[Co(en)_2 L_b Cl]^+$ în funcție de ligandul rămas L_r

Izomeri	Ligand	k [s^{-1}]	Produs-*cis* [%]
trans	OH	$14\cdot10^{-3}$	75
trans	Cl	$32\cdot10^{-5}$	35
trans	N_3	$24\cdot10^{-4}$	20
trans	NCS	$50\cdot10^{-7}$	50—70
trans	NH_3	$40\cdot10^{-7}$	0
trans	NO_2	$10\cdot10^{-3}$	0
cis	OH	$13\cdot10^{-2}$	100
cis	Cl	$24\cdot10^{-4}$	100
cis	N_3	$25\cdot10^{-4}$	100
cis	NCS	$11\cdot10^{-5}$	100
cis	NH_3	$50\cdot10^{-7}$	100
cis	NO_2	$11\cdot10^{-4}$	100

Hidroliza bazică. Reacțiile de substituție în complecșii octaedrici nu sînt sensibile la natura grupei care intră în complex, cu o excepție: în medii bazice, complecșii Co(III) avînd liganzi de tip NH_3, RNH_2 sau R_2NH sînt sensibili la natura grupei de schimb, care în mediu alcalin este chiar OH^-:

$$[R_5MX]+OH^- \rightarrow [R_5MOH]+X^-$$

Reacțiile catalizate de baze sînt mult mai rapide ca cele de aquație sau de hidroliză acidă, cu constanta:

$$\frac{-d\,[\text{complex}]}{dt} = k_{obs}\,[\text{complex}][OH^-]$$

Cinetica reacției este de ordinul 2 și aceasta ar putea conduce la presupunerea că mecanismul ar fi asociativ *A* sau intermediar I_d. În realitate observațiile experimentale demonstrează un mecanism disociativ *D*. Mecanismul hidrolizei catalizată bazic este încă destul de controversat dar în prezent se acceptă un mecanism *SN*1—*CB* (*CB*=conjugate *Base*) care parcurge următorii trei pași:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + OH^- \overset{\text{repede}}{\rightleftharpoons} [Co(NH_3)_4NH_2Cl]^+ + H_2O$$

$$[Co(NH_3)_4NH_2Cl] + \overset{\text{lent}}{\rightleftharpoons} [Co(NH_3)_4NH_2]^{2+} + Cl^-$$

$$[Co(NH_3)_4NH_2]^{2+} + H_2C \overset{\text{repede}}{\rightleftharpoons} [Co(NH_3)_5OH]^{2+}$$

— Primul pas constă într-o deprotonare foarte rapidă a unui ligand care nu se deplasează din complex (NH_3).

Baza conjugată care ia astfel naștere în complex (NH_2) disociază, lent, formîndu-se un complex activat cu număr de coordinare cinci.

— Al treilea pas este o aquație rapidă.

Deosebirile dintre mecanismul *SN2* și *SN1 — CB* sînt destul de mari, astfel că acestea pot fi diferențiate principial.

Mecanismul *SN1—CB* este favorizat cînd:

1) complexul ce reacționează posedă un ligand cu un atom de hidrogen;

2) viteza deprotonării este mai mare ca schimbul bazic de liganzi;

3) viteza hidrolizei bazice crește odată cu creșterea acidității grupării din complex (la complecși analogi).

Desigur că pentru complecșii ce nu posedă în sfera de coordinare un ligand cu atom de hidrogen, deci care nu pot juca rol de acid *Brönsted*, nu vor reacționa după mecanismul bază-conjugată și, în general, reacțiile acestor complecși sînt mult mai lente.

Lucrările efectuate pe diferiți complecși de cobalt au argumentat mult în favoarea mecanismului *SN1—CB* deoarece vitezele de reacție s-au dovedit a fi independente de natura agentului nucleofil, dar direct proporționale cu concentrația în bază.

8.5.3.2. **Reacții redox.** Atomul central poate participa la reacții cu transfer de electroni, fără ca legăturile sale cu liganzii să fie rupte și păstrînd geometria avută înainte de reacție. Transferul de electron poate urma mecanismul *sferă exterioară* așa cum se întîlnește la complecșii inerți cinetic ai cobaltului:

$$[Co(EDTA)]^{2-} + [Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons [CoEDTA]^- + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

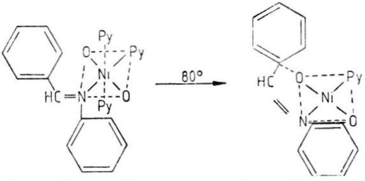
sau mecanismul *sferă interioară* mai frecvent întîlnit la complecșii labili cinetic (ai cobaltului, cromului etc.):

$$[Co(NH_3)Cl]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_5Cl]^{2+} + [Co(NH_3)_5H_2O]^{2+}.$$

Reacţiile redox sînt utilizate frecvent pentru prepararea complecşilor; în mod special sînt obţinuţi astfel complecşii Co(III) prin oxidarea compuşilor Co(II) în soluţie apoasă:

$$4[Co(H_2O)_6]Cl_2 + 4NH_4Cl + 16NH_3 + H_2O_2 \rightarrow 4[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 9H_2O.$$

8.5.3.3. **Reacţii de eliminare la legătura metal—atom donor.** Îndepărtarea unui ligand sau a mai multora dintr-un complex, cu micşorarea concomitentă a numărului de coordinare, conduce de multe ori la produşi stabili. Un exemplu îl furnizează echilibrele de adiţie prezentate mai înainte, care se pot desfăşura şi de la dreapta la stînga, deci în sensul reacţiei de eliminare a doi liganzi. Prin descompunerea termică a unui complex octaedric de nichel (II) cu *o*-hidroxisalicilal-aldehid-fenilimină şi cu piridină se elimină două molecule de piridină:



Brun, diamagnetic — Roşu, diamagnetic

O încălzire la 120°C conduce la îndepărtarea şi celei de-a treia molecule de piridină, iar restul de moleculă rămasă, devenită instabilă, se va stabiliza prin dimerizare sau polimerizare prin punţi de oxigen. Reacţiile de polimerizare reprezintă urmarea frecventă a reacţiilor de eliminare. Un alt proces consecutiv eliminării poate fi şi legarea coordinativă a anionilor, aşa cum se întîmplă în descompunerea termică în trepte a dibromurii hexaamminonichelului (II):

$$[Ni(NH_3)_6]Br_2 \xrightarrow[-4NH_3]{} [Ni(NH_3)_2Br_2] \xrightarrow[-2NH_3]{} NiBr_2$$

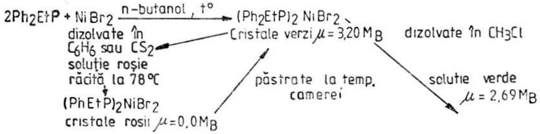
$[Ni(NH_3)_6]Br_2$	$[Ni(NH_3)_2Br_2]$	$NiBr_2$
Albastru. Ionul bromură nu este în ionul complex	Galben-verde. Ionul bromură devine ligand bidentat	Galben. Ionul bromură devine ligand tridentat

Pe tot procesul de descompunere atomul de nichel rămîne cu acelaşi număr de coordinaţie, şase.

Reacţiile cu eliminarea liganzilor se utilizează frecvent pentru obţinerea de compuşi anhidri, aşa cum s-a văzut din exemplul prezentat.

8.5.3.4. **Rearanjamente moleculare.** La începutul anilor 1970 s-au efectuat studii intense cu privire la rearanjarea liganzilor într-un ion complex, fără modificarea numărului de coordinaţie. Interesante sînt aceste fenomene la complecşii tetra şi hexacoordinaţi.

Un bun exemplu pentru studiul rearanjărilor moleculare îl constituie complexul tetracoordonat $(Ph_2EtP)_2NiBr_2$ obținut prin reacția:



Modificările de culoare observate la acest compus trebuie să fie cauzate de rearanjarea liganzilor în complex, deoarece compoziția lui nu se schimbă. Corelînd mai multe metode de studiu s-a stabilit că stereo-

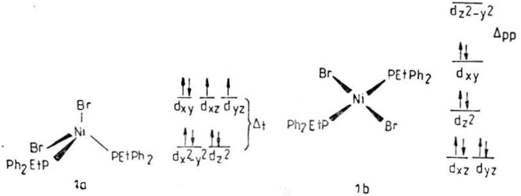


Fig. 8.37. Configurațiile electronice și energiile de tranziție electronică *d-d* pentru structuri tetraedrice (*1a*) și plan-pătrate (*1b*).

chimia complexului solid verde este tetraedrică, iar a celui solid roșu este plan-pătrată. Trecerea unui complex din structura tetraedrică în plan-pătrată necesită o energie, deoarece $\Delta_t < \Delta_{pp}$, iar aceasta corespunde cu o tranziție electronică *dd*, reprezentată schematic în figura 8.37. Se constată că această schemă explică de ce compusul solid verde este paramagnetic, deoarece are electroni celibatari, în timp ce compusul roșu, plan-pătrat este diamagnetic $\mu = 0{,}0\ M_{B-P}$.

Prin scăderea temperaturii și dizolvare în clorură de metilen deuterată CD_2Cl_2, compusul $(Ph_2MeO)_2NiBr_2$ a fost studiat prin spectru de RMN protonică, stabilindu-se prezența unor picuri atribuite rezonanței protonilor din pozițiile *orto, meta, para* a grupelor fenolice pentru izomeri tetraedrici paramagnetici H_T și a unor izomeri diamagnetici plan-pătrați H_S și a unor picuri datorate rezonanței amestecului de izomeri H_A (fig. 8.38).

Pentru a explica mecanismul acestor rearanjări pot fi imaginate două căi: una *intra* și alta *intermoleculară.* Convertirea unui izomer în celălalt de-alungul unei pseudoaxe S_4 este calea intramoleculară (fig. 8.39).

Prezența unui exces de ligand favorizează mecanismul intermediar similar cu complecșii plan pătrați.

Echilibrul tetraedru ⇌ plan-pătrat pentru complecșii de tip L_2NiX_2 arată că fracțiunea în izomer tetraedric crește în ordinea X=Cl<Br<I și

$L=R_3P < ArR_2P < Ar_2RP < Ar_3P$ unde Ar este o grupare aril (fenil de exemplu), iar R o grupare alchil (metil sau etil).

Geometria plan-pătrată este preferată de complecșii d^8 atît de spin maxim cît și de spin minim. Mărimea ligandului influențează stereochimia. Astfel, la liganzi voluminoși — cum sînt fosfinele în discuție, aceștia se repulsează reciproc și geometria aleasă este cea tetraedrică cu unghiuri mai mari între legături.

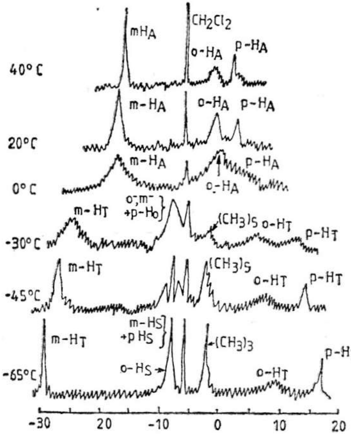


Fig. 8.38. Spectre de RMN pentru compusul $[Ph_2MP]_2NiBr_2$ în CD_2Cl_2, în funcție de temperatură.

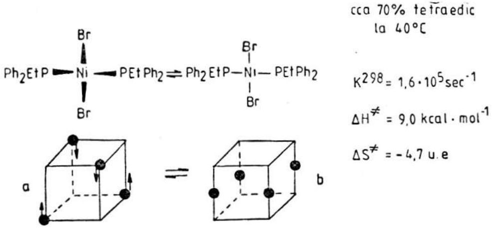
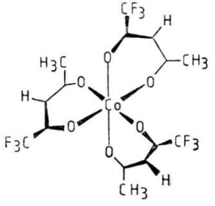
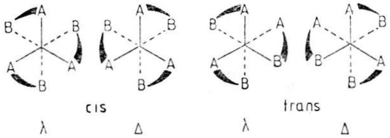


Fig. 8.39. Transformare de structură de tetraedru *(a)* în plan-pătrat *(b)*.

Complecșii hexacoordinați sînt mai dificil de studiat deoarece interconversiunea izomerilor este mai amplă. De exemplu fluorodicetonații cobaltului cu formula:



pot exista sub forma a doi diastereoizomeri, fiecare cu enantiomeri *cis-trans* astfel: *cis* λ și *cis* Δ, *trans* λ și *trans* Δ.



În principiu fiecare izomer poate trece în unul dintre ceilalți prin rearanjare moleculară după un mecanism *twist*. Un intermediar care păstrează structura ecuatorială inițială a octaedrului va conduce doar la izomerizare, dar nu va apare inversia. Pe de altă parte twistarea intramoleculară va inversa chiralitatea dar nu, în mod necesar, și izomerizarea *cis-trans*. Studiile efectuate arată calea intermediarului piramidă tetragonală ca fiind cea mai importantă.

8.5.3.5. **Reacții la liganzii coordinați.** Ionul metalic central intervine destul de activ în distribuția densităților electronice ale liganzilor, astfel că aceștia din urmă capătă o reactivitate pe care nu o aveau în stare liberă. Se constată și procesul diferit, și anume ionul metalic exercită un efect de dirijare a reacțiilor liganzilor (efect template).

Considerînd legăturile chimice metal-atom donor din ligand, restul ligandului de forma M—D—Y, în reacțiile liganzilor este vorba de ruperea legăturii dintre D și Y. Aceste reacții pot decurge cu reacții de substituție, de adiție, acid-bază, sau redox.

Reacții de substituție. Substituirea restului de ligand Y cu păstrarea legăturii metal-atom donor M-D poate decurge ca reacție electrofilă. S-a putut demonstra că în ionul de aquo pentaamminocobalt (III) legătura Co—O rămîne nemodificată, dar atomii de hidrogen din molecula de

apă pot fi substituiți cu azotul din ionul nitrit, obținîndu-se un nitrito-complex:

$$\left[\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>O^*\!-\!Co(NH_3)_5\right]^{2+} + ONO^- \longrightarrow \left[ONO^*\!-\!Co(NH_3)_5\right]^{2+} + H_2O$$

studiile au fost efectuate cu oxigen marcat radioactiv în moleculele de apă. Nitritocomplexul format trece lent în nitrocomplex:

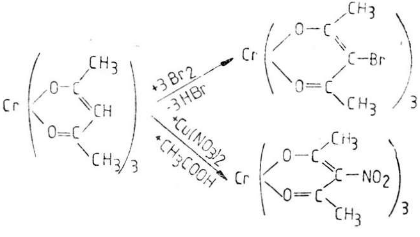
$$\left[ONO^*\!-\!Co(NH_3)_5\right]^{2+} \rightarrow \left[\begin{matrix} ON\!-\!Co(NH_3)_5 \\ O \end{matrix}\right]^{2+}$$

Combinațiile complexe ale nichelului zerovalent conținînd ca ligand triclorura de fosfor pot fi fluorurate prin tratare cu fluoro-sulfinat de potasiu-KSO_2F conform reacției:

$$Ni(PCl_3)_4 + 12KSO_2F \longrightarrow 12KCl + 12SO_2 + Ni(PF_3)_4.$$

Fluorurarea ligandului liber cu același agent de fluorurare conduce la derivați ai fosforului +5. Această comportare poate fi interpretată ca o protejare a fosforului de către ionul metalic, față de oxidare sub acțiunea agentului fluorurant.

Complecșii care se disting printr-o stabilitate marcată a legăturilor metal-atom donor M-D și atom donor-restul ligandului D-Y pot participa la reacții fără ca sfera de coordinare să se modifice. În general, aceste reacții sînt de substituție, așa cum manifestă restul organic al β-dicetonaților:



Astfel de reacții pot fi date și de complecșii cu liganzi π cum ar fi ferocenul *bis*-ciclopentadienilferul (II) sau alți compuși element organici (v. cap. 9).

Reacții de disociere (acid—bază). Sarcina pozitivă a atomului central și atragerea de către acesta a perechii de electroni de legătură cu ligandul ușurează îndepărtarea unei particule încărcate pozitiv. Această tendință este marcată la apa coordinată cînd se elimină un proton, complexul manifestîndu-și astfel proprietățile acide:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H^+ \quad pK_a = 2,2.$$

Eliminarea protonului este cu atît mai intensă cu cît este mai pozitiv cîmpul din jurul cationului central. Elementele din perioada a 3-a exemplifică bine acest efect. Na^+ avînd cîmp slab este puțin hidratat. La celelalte elemente cîmpul crește și se obțin în ordine următorii compuși: $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $Si(OH)_4$, $PO(OH)_3$, SO_3OH^-, ClO_4^- în soluții acide și $[Mg(OH)(H_2O)_5]^+$, $[Al(OH)_4]^-$, $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$ în soluții alcaline.

Din aceleași considerente amoniacul coordinat este mai acid ca cel liber.

Reacții redox ale liganzilor. Complecșii în care atomul central se găsește într-o stare de oxidare stabilă, pot suferi reacții redox la ligand fără ruperea legăturii metal-ligand.

Astfel, ligandul NCS^- poate fi oxidat la ammino în complexul cobaltului (III), legătura Co—N păstrîndu-se

$$[(NH_3)_5CoNCS]^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons [(NH_3)_6Co]^{3+} + SO_4^{2-} + CO_2 + H_2O + H^+$$

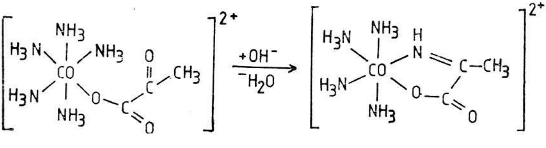
Un alt exemplu îl furnizează gruparea nitrocoordinată la platină, care poate fi oxidată de zinc la grupare ammino:

$$2[(NH_2)_3PtNO_2]^+ + 6Zn + 14H^+ \rightarrow 2[(NH_3)_4Pt]^{2+} + 6Zn^{2+} + 4H_2O$$

Hidroliza amidelor amino-acizilor este importantă pentru studiul problemelor biologice. Un exemplu îl constituie hidroliza unei legături C—N amidice dintr-un compus al cobaltului (fig. 8.40).

În condiții bazice, *p*H=9, halogenura coordinată este eliminată printr-un mecanism *SN1-CB*. Produsul este un intermediar pentacoordinat (similar cu hidroliza esterilor amino-acizilor). În intermediarul lung format există nucleofili — apa și gruparea amidă — care sînt concurenți pentru ocuparea celei de-a șasea poziție de coordinare. Această competiție face ca hidroliza amidei să poată decurge pe două căi *A* și *B*. Studiile cu trasori ^{18}O indică: un randament de 46% pentru calea *A* și 54% pentru *B* și apoi distribuția produșilor este independentă de *p*H. O mare deosebire s-a constatat însă în vitezele celor două transformări față de moleculele necoordinate. Calea *A* este o hidroliză *inter*moleculară și este de 10^4 ori mai rapidă ca o hidroliză a amidei libere, necoordinate. În contrast cu aceasta, calea *B* este o hidroliză *intra*moleculară și decurge de cel puțin 10^7 ori mai repede decît hidroliza unei molecule necoordinate.

O nouă cale pentru sinteza complecșilor iminici a fost descrisă relativ recent [18] și constă într-o condensare intramoleculară a amoniacului coordinat cu gruparea carbonil dintr-un ligand coordinat *cis* față de amoniac



Astfel de reacţii pot fi utilizate în prepararea de noi compuşi de coordinaţie de acest tip.

Reacţii de adiţie. O categorie de liganzi pentru care s-a stabilit o tendinţă mare de a participa la reacţii de adiţie, sînt liganzii ce conţin sulf ca atom donor. Astfel, anionii β-mercatoaminelor coordinaţi pot fi

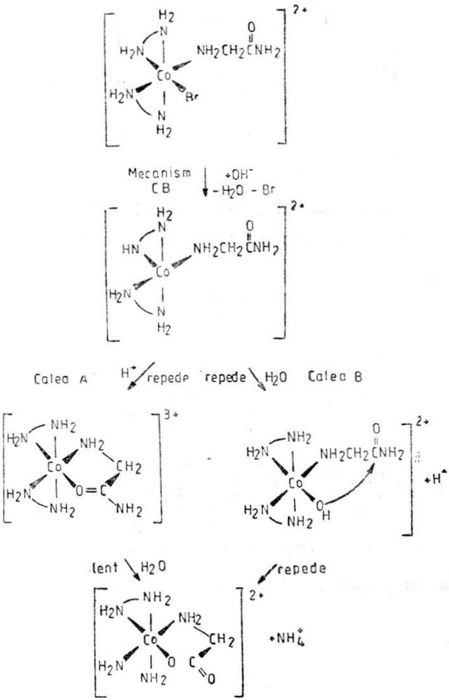
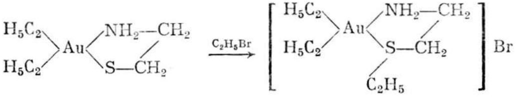


Fig. 8.40. Două mecanisme pentru hidroliza bazică CB a complecşilor de Co(III) cu amida unui aminoacid.

ușor alchilați și transformați în tioeteri chelați, fără ruperea legături metal-sulf. Prima reacție de acest gen este:



Extinderea alchilării β-mercaptoaminelor coordinate la compușii complecși ai altor metale tranziționale a stabilit o cale deosebit de importantă pentru sinteza complecșilor cu liganzi macrociclici.

Activarea liganzilor prin coordinare. Un aspect de cea mai mare importanță al reactivității chimice a complecșilor îl reprezintă activarea moleculelor mici prin coordinare. Molecule mici, ca cele de azot sau de oxigen, pot funcționa ca ligand, iar combinațiile complexe obținute pot reacționa mai departe cedînd oxigenul sau azotul legat. Stabilirea proprietății unor complecși de a fixa reversibil oxigenul molecular, adică de a funcționa ca transportori de oxigen, este de importanță capitală pentru studiul modului de legare a oxigenului în transportorii naturali (complecșii sînt utilizați drept sisteme model, mai simple ca cele naturale) ca și a fixării selective a oxigenului din aer și a cedării sale ulterioare (obținerea oxigenului pur din aer în condiții obișnuite de temperatură și presiune).

Cercetările ce se întreprind în prezent sînt îndreptate înspre elucidarea interacției metal-oxigen în aducții formați, ca și asupra reactivității oxigenului coordinat.

Dintre combinațiile complexe ce conțin oxigen molecular ca ligand — încă destul de puține la număr — se desprind cele ale metalelor grupei VIII B, mai bine studiate. Tipurile de complecși se pot împărți în *aducți mononucleari simetrici* și *mononucleari asimetrici*. Din categoria celor *simetrici* fac parte complecșii iridiului și rodiului care aparțin tipurilor generale:

$[MXCO(PPh_3)_2]$, unde M=Ir, Rh, iar X=Cl, I;

$[M(P—P)_2]Cl$, unde M=Ir, Rh, iar $P—P=Ph_2PCH_2—CH_2PPh_2$;

$[M(PPh_3)_4]$, unde M=Pd, Pt, iar PPh_3=trifenilfosfina.

Complecșii mononucleari *asimetrici* aparțin tipurilor:

$[Co(acacen)(py)O_2]$, unde acacen=anionul unei baze *Schiff* obținută prin condensarea acetilacetonei cu etilendiamină;

[Co(salen)], unde salen=*bis*-salicilaldehiddiimina.

Majoritatea complecșilor de Co(II) ce prezintă proprietatea de a fixa oxigenul molecular formează cu O_2 aducți cu structura dimeră, slab paramagnetici sau diamagnetici. Aducții paramagnetici au fost formulați ca specii binucleare conținînd gruparea superoxo O_2^- în punte, iar cei diamagnetici ca specii binucleare cu punte peroxo O—O. Speciile paramagnetice posedă gruparea Co—O—O—Co neplanară, dar cele diamagnetice posedă cei patru atomi Co—O—O—Co aproape coplanari.

Distanțele M—O și O—O în complecși, comparativ cu distanța O—O în alți compuși ai oxigenului, sînt redate în tabelul 8.11.

Tabelul 8.11

Distanțele M—O și O—O în combinații simple și complexe

Specie	Combinație	O—O [pm]
O_2	Molecule	121
O_2^-	Superoxid, KO_2	128
O_2^-	Peroxid, H_2O_2	149
$O_2^{+\cdot}$	$O_2[PtF_6]$	112

Se constată că distanța internucleară O—O reprezintă un parametru structural foarte important care diferențiază compușii între ei și care poate fi corelat cu starea sub care se află oxigenul în aducții respectivi. Apoi cele două distanțe M—O sînt egale, ceea ce înseamnă că atomii de oxigen sînt echivalenți și echidistanți față de ionul metalic.

Combinațiile de Ir și Rh pot fi descrise cu structuri pentacoordinate de piramidă tetragonală dacă oxigenul molecular este considerat monodentat sau cu structură hexacoordinată, dacă se consideră oxigenul ligand bidentat.

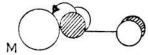
Se pare că în complecșii Co(II), formarea aducților cu O_2 include oxidarea metalului la Co(III) și reducerea dioxigenului la ion superoxid O_2^-, judecînd după datele furnizate de RES. Distanța O—O este de $\sim$ 125 pm, deci intermediară între:

O—O în O_2=121 pm O—O în O_2^{2-}=149 pm

O—O în O_2^-=128 pm

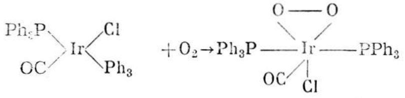
Orbitalii moleculari ai O_2^- ajută la înțelegerea proprietăților oxigenului coordinat. Orbitalii HOMO ai O_2^- reprezintă o pereche degenerată de orbitali moleculari π^* cu configurația $(s p\sigma)^2\ (s p\sigma^*)^2\ (p\pi)^4\ (p s\sigma)^2\ (p\pi^*)^3$.

În prezența unui acid *Lewis*, orbitalii moleculari dublu ocupați π^* primesc un orbital donor. Legătura cu metalul delocalizează electronii din regiunea O—O și reduce rolul lor π^*.



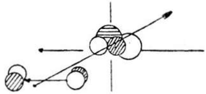
În termenii rezonanței structura $\overline{M} \leftarrow$:Ö—Ö: este mai importantă ca structura $\overline{M} \leftarrow$:Ö—:Ö:$^-$ și coordinarea oxigenului reduce repulsia dintre perechea de electroni găsită în O_2^-.

Într-o combinație complexă a iridiului în care oxigenul coordinat este ligand bidentat:



Ir(I) galben   Ir(III) — portocaliu

s-ar putea accepta că este vorba de un aduct ce conține ionul O_2^{2-}. În ionul O_2^{2-} orbitalul molecular HOMO este un orbital π^* a cărei suprapunere cu orbitalul atomic d al iridiului (d_{xy} de exemplu) este diferită de zero, ceea ce este plauzibil și din punct de vedere simetric:



Delocalizarea electronilor din O—O de antilegătură se reflectă în distanța O—O de 130 pm care a fost deci întărită față de ionul O_2^{2-}. Această distanță este mai apropiată decît cea din superoxid, dar aceea posedă doar trei electroni π^*.

În acești complecși apare un important act de substituent. Înlocuirea clorului cu iodul mai puțin electronegativ conduce la o legătură O—O de 151 pm care este datorită parțial unui transfer electronic $\pi^* \rightarrow d$ de la O_2^{2-} spre iridiu care au drept rezultat o micșorare a sarcinii nucleare Z a iridiului.

Oxigenul coordinat este reversibil. Sistemele mai ușor reversibile sînt acelea pentru care liganzii pot funcționa atît ca donori cît și ca acceptori de electroni, adică sisteme ai căror liganzi să poată compensa cel puțin parțial modificarea reversibilă a densității de sarcină la ionul metalic. Liganzii PPh_3 sau $SnCl_3^-$ sînt atît σ — donori cît și σ — acceptori. O creștere a densității electronice la ionul metal se poate realiza prin coordinarea unor liganzi σ-donori mai buni deci de la $P > I > Cl$ sau prin modificarea ionului metalic $Ir > Rh > Co$.

Între lungimea legăturii O—O și caracterul reversibil al adiției oxigenului se pare că nu există o corelație simplă, deși sînt încercări de a se corela caracterul reversibil cu o legătură $M—O_2$ mai slabă, care la rîndul ei determină o legătură O—O mai puternică, deci mai scurtă.

Prin coordinare, reactivitatea oxigenului crește. Sînt cunoscute numeroase reacții de oxidare stoechiometrice sau catalitice realizate prin intermediul aducților cu oxigen. De exemplu oxigenul molecular nu reacționează cu SO_2, CO_2, CS_2, CO, NO_2, cetone, aldehide, trifenilfosfina în condiții blînde și fără catalizatori. Dar oxigenul coordinat reacționează cu toți acești compuși, conducînd la complecșii substratului oxidat, prin

reacții stoechiometrice. S-a realizat, de asemenea, oxidarea trifenilfosfinei cu aducți ai oxigenului cu complecși de Pt sau Ni:

$$2PPh_3 + O_2 \xrightarrow{L_2MO_2} 2Ph_3PO \qquad M=Pt,\ Ni$$

Ciclul catalitic este stabilit prin regenerarea continuă a speciilor ML_3 sau ML_2 care pot fixa din nou o moleculă de oxigen trecînd în L_2MO_2.

Combinații complexe care conțin azotul molecular ca ligand reprezintă o clasă relativ recentă de complecși a căror importanță excepțională rezidă în eventuala conversie biologică a N_2 în NH_3 sau transformarea chimică a N_2 în condiții blînde. Este, de asemenea, foarte probabil că unii compuși naturali ce fixează azotul molecular din aer îl conțin pe acesta legat sub formă de N_2 ca ligand.

În 1965 s-a semnalat primul complex de acest fel $[Ru(NH_3)_5N_2]Cl_2$ [19].

Există numeroase combinații complexe cu azot molecular care aparțin următoarelor trei tipuri:

L_nMN_2 ce conțin o singură moleculă N_2,
de exemplu: $[Ru(NH_3)_5N_2]X_2$, $[Os(NH_3)_5N_2]X_2$ etc.

$L_nM(N_2)_2$ ce conțin două molecule N_2,
de exemplu: $[Os(NH_3)_4(N_2)_2]X_2$, $[Ruen_2(N_2)_2]X_2$ sau

cis — $[M(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$, unde M=Mo, W,

M—N≡N—M, complecși binucleari cu azotul în punte, de exemplu:

$$[(NH_3)_5RuN_2Ru(NH_3)_5][BF_4]_4 \text{ sau } N_2[Ni(P(C_6H_{11})_3)_2]_2$$

Complecșii cu N_2 ca ligand pot fi obținuți prin reacția directă dintre N_2 și un compus (substrat), prin reacția complecșilor cu hidrazina, azide, amoniac.

Stabilitatea compușilor cu N_2 ca ligand față de oxigenul din aer este uneori bună (cele de osmiu sau ruteniu) ele putînd fi manipulate fără precauții speciale, dar altele cum sînt cele cu fosfinele ca liganzi trebuie manipulate numai în absența oxigenului.

Natura legăturii M—N_2 rezultă din datele prezentate în tabelul 8.12. Se constată că în toate combinațiile studiate, fragmentul M—N—N are o structură liniară asemănătoare CO coordinat terminal. Cu excepția combinației cu reniu, lungimea legăturii N—N a ligandului N_2 este ceva mai mare decît aceea din molecula liberă, dar mult mai mică decît distanța N=N în azocompuși. Legătura M—N_2 este mai scurtă față de aceea a unei legături simple M—N, dar mai lungă ca a unei legături duble M=N.

Pe baza celor constatate se poate conclude că în complecșii considerați, legătura azot-azot, este foarte aproape de o legătură triplă, iar legătura M—N are caracter de legătură multiplă, intermediară între M—N și M=N.

În legătura M—N_2 contribuția componentei π este mai mare decît aceea a componentei σ, iar în legătura N—N pentru molecula coordinată,

Natura legăturii M—N$_2$. Parametrii moleculari ai unor combinații complexe conținînd azot

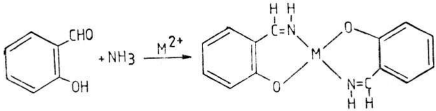
Combinația	M—N$_2$ [nm]	N≡N [nm]	∢MNN [grade]
N_2, gaz	0,210	0,109758	180
$[Ru(NH_3)_5N_2]Cl_2$	0,180	0,112	175
$[CoH(N_2)(PPh)_3]Et_2O$	0,1928	0,116	178,3
$[(NH_3)_5RuN_2Ru(NH_3)_5][BF_4]_2 \cdot H_2O$	0,177	0,1124	178,2
$[(C_6H_{11})_3P]_2[(NiN_2NiC_6H_{11})_3P]_2$	0,179	0,112	178,3
trans-[Mo(N$_2$)$_2$(difosfină)$_2$]	0,201	0,110	171,8
$CH_3N{=}N{—}CH_3$	0,147	0,124	110

contribuția componentei σ nu se deosebește sensibil de aceea din molecula liberă. Datele experimentale conduc la concluzia că legătura M—N$_2$ este, formal, analogă cu cea M—CO din carbonili.

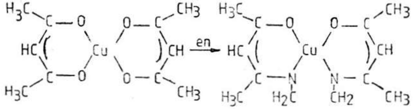
Reactivitatea azotului coordinat a crescut față de molecula izolată dar conversia sa în amoniac nu a fost încă realizată. Aceasta se interpretează în sensul că prin coordinare s-a realizat o activizare a moleculei de azot, care rămîne, chiar coordinată, foarte inertă.

Efectul template. Denumirea de *efect template* se atribuie reacțiilor care permit formarea unui chelat prin unirea a două sau a mai multor specii reactive, care în absența ionului metalic nu ar reacționa sau ar reacționa dar ar forma produși secundari nedoriți [19]. Efectul template este frecvent întîlnit în reacții de condensare și se consideră că rolul determinant în acest efect, adică orientarea reacției, revine influenței stereochimice exercitate de ionul metalic. Pe această cale a devenit posibilă obținerea unei mari varietăți de complecși macrociclici cu mare importanță biologică. De exemplu, sinteza unei combinații metalftalocianină este mult mai ușoară ca sinteza bazei libere. Cele mai multe reacții cu efect template au loc în prezența ionilor de nichel sau de cupru divalenți, ioni recunoscuți ca avînd o mare tendință de a forma complecși planpătrați care favorizează la rîndul lor formarea sistemelor macrociclice.

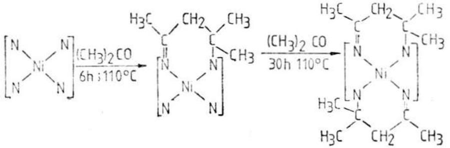
În categoria reacțiilor de condensare cu efect template sînt cuprinse reacții ale poliaminelor sau amoniacului cu aldehide, cetone etc. Astfel, salicilaldehida formează cu amoniacul o bază *Schiff* în prezența ionilor Ni(II), Cu(II), Zn(II):



În același mod se poate forma o bază *Schiff* tetradentată de la acetilacetonă și etilendiamină în prezența ionilor Cu^{2+}:

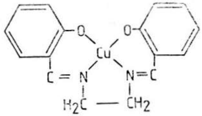


Prin refluxurarea combinației $[Ni\ en_2]^{2+}$ cu acetonă anhidră are loc reacția:



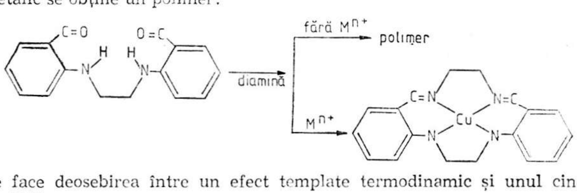
Combinația obținută se caracterizează printr-o stabilitate deosebită, fiind foarte rezistentă la hidroliza acidă. Prin reducere catalitică sau electrochimică, această combinație conduce la produsul saturat, metalul putînd fi eleminat prin tratare cu o cianură alcalină.

Reacțiile de formare ale iminelor sînt extrem de importante în sinteza liganzilor multidentați, cum sînt cei din compusul:



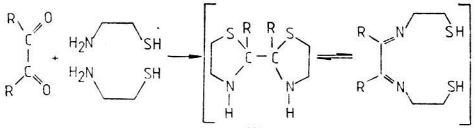
Verde luminos
$t_{topire} = 315°C$

Plecînd de la același compus iminic, prezența ionului Cu^{2+} conduce la un macrociclu în care cuprul este tetradentat, iar în absența ionului metalic se obține un polimer:



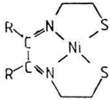
Se face deosebirea între un efect template termodinamic și unul cinetic [20].

Încercîndu-se să se sintetizeze un ligand cuadridentat (1) prin reacția directă dintre o α-dicetonă și 2-aminoetantiol, s-a obținut în schimb o tiazolină stabilă termodinamic (2):



(2) (1)

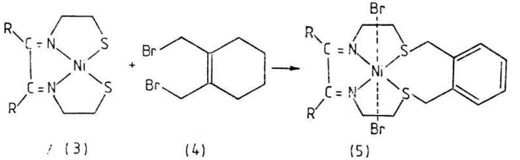
Testele pentru mercaptan au indicat totuși urme slabe și din produsul (1) în echilibru cu (2). Realizîndu-se reacția în prezența acetatului de nichel (II) s-a obținut complexul cu ligandul tetradentat (3) cu un bun randament, 70%:



(3)

Prin intermediul formării unui chelat, nichelul (II) a stabilizat intermediarul (1) și acesta a devenit termodinamic stabil ca (2). Influența exercitată de nichel a fost denumită *efect template termodinamic.*

S-a găsit apoi că gruparea RS^- coordinată poate funcționa ca nucleofil și poate suporta alchilări. Folosindu-se compusul (1) ca parte centrală a unui ligand macrociclic (3), acesta a reacționat cu o dibromură organică (4), formîndu-se combinația complexă (5) cu randamente deosebit de bune:



(3) (4) (5)

B u s c h a numit influența nichelului în această reacție drept efect template cinetic și se apreciază că ionul metalic a fost folosit în scopul de a menține (sau de a orienta) grupele reactive într-o poziție geometrică proprie reacției și că deci, astfel, o reacție poate decurge într-un mod stereochimic selectiv.

Efectul template este intens studiat și folosit la sinteza unor compuși naturali cum sînt clorofila, hemoglobina sau vitamina B_{12} cu succese remarcabile.

Reacții de dismutație. Termenul de *dismutație* este destul de frecvent utilizat și pentru a reda disproporționarea, deci o reacție de oxido-reducere. Este bine să se folosească pentru reacțiile redox, deci pentru transfer de electron, doar termenul de *disproporționare* (sau eventual *autooxido-reducere*), iar termenul *dismutație* să fie păstrat pentru un schimb de liganzi între molecule sau între ioni complecși *fără modificarea numărului de oxidare* al atomului central (sau încă pentru reacțiile de metateză a olefinelor la care, de asemenea, nu se constată transfer de electron).

Reacțiile de dismutație sînt frecvent întîlnite la substanțele ce posedă aceeași formulă brută dar pot exista în mai multe structuri, cum ar fi halogenurile de fosfor, arsen sau stibiu. De exemplu PCl_5 în stare de vapori sau în solvenți nepolari este constituită din molecule PCl_5, dar în solvenți polari sau în cristale există PCl_6^- și PCl_4^+ [30]. Formarea ionilor din moleculele de PCl_5 este o reacție de dismutație:

$$(PCl_5)_2 \underset{\text{gaz. solv. nepolari}}{\overset{\text{solid. solv. polari}}{\rightleftarrows}} PCl_4^+ + PCl_6^-$$

În mod asemănător PF_3Cl_2 gaz, se lichefiază la +7,1°C, iar prin solidificare se dismută în ioni

$$2PF_3Cl_2 \rightleftharpoons [PCl_4]^+ + [PF_6]^-$$

Aceste reacții de dismutație sînt extrem de sensibile la influența solventului, a concentrației și a temperaturii. Din exemplele prezentate se constată că unii compuși cu număr de coordinare cinci sînt mai puțin stabili și au tendința să treacă în compuși tetra și hexacoordinați, mai stabili.

În aceeași categorie de reacții ar intra și prepararea BiH_3 din CH_3BiH_2 sau din $(CH_3)_2BiH$:

$$3CH_3BiH_2 \xrightarrow{-45°C} 2BiH(CH_3)_3$$

$$3(CH_3)_2BiH \xrightarrow{-15°C} BiH_3 + 2Bi(CH_3)_3$$

De foarte multe ori s-a subliniat importanța solvenților asupra dismutației. O corelare interesantă se întîlnește între numărul donor al solventului și dismutație.

Substanțele greu ionizabile se dismută într-un solvent donor cu DN mare, iar cele ușor ionizabile în solvenți cu DN mici.

Spre exemplu CoI_2 se dizolvă în nitrometan (DR=2,7) fără ionizare [21], în acetonitril (DN=14,1) se dismută parțial, iar în carbonat de propilenă (DN=15,1) dismutația devine totală, conducînd la ioni complecși:

$$2CoI_2 + 6CDP \rightleftharpoons [Co(CDP)_6]^{2+} + [CoI_4]^{2-}$$

La creșterea în continuare a forței donore a solventului, de exemplu în DMSO (DN=29,8), dismutația nu mai este posibilă din cauza ionizării în ioni simpli:

$$COI_2 + 6DMSO \rightleftharpoons [Co(CDP)_6]^{2+} + 2I^-$$

Procesul de dismutație este foarte important pentru sinteza și studiul complecșilor în diferiți solvenți.

8.5.3.6. **Influența solvenților asupra transferului de ligand.** S-a arătat că un cation coordinînd liganzi donori de perechi de electroni își reface parțial densitatea sa de electroni, în acest fel devenind mai stabil.

De exemplu Ni^{2+} complexat cu F^- ca $[NiF_6]^{2-}$ are sarcina electrică +1,82 în loc de +2. Acest rezultat, confirmat prin studii de raze X și la complecși cu Zn sau Cr, atrage încă o consecință, și anume scăderea potențialului normal al cationului (v. 7.2). Se amintește că potențialele redox au fost stabilite în soluție apoasă, deci că scăderea acestora datorită complexării cu un alt ligand reprezintă o comparație cu ligandul H_2O.

Este cunoscut, de asemenea, că *cu cît sarcina pozitivă a unui cation este mai mare cu atît tendința sa spre complexare este mai mare.* Astfel se explică de ce starea de *oxidare maximă la metale se întîlnește în combinații complexe* și nu în cele simple.

În soluții apoase sau neapoase va exista întotdeauna o competiție între liganzi și solvent pentru combinarea cu cationul sau atomul formator de complecși.

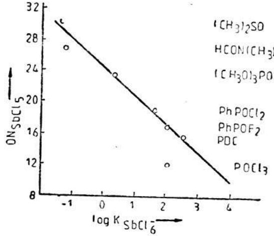
Din această cauză este necesară cunoașterea caracterului donor relativ al liganzilor comparativ cu cel al solvenților în care se petrece reacția. Se dă de exemplu reacția:

$$(C_6H_5)_3CCl + SbCl_6 \rightleftharpoons C_6H_5C^+ + [SbCl_6]^-$$

Constanta de formare a ionului complex $[SbCl_6]^-$ se corelează liniar cu numărul donor al solventului (fig. 8.41).

O constantă de formare mare este favorizată de solvenți cu donicitate mică.

Fig. 8.41. Relația dintre $\log K_{SbCl_6^-}$ și donicitate în diferiți solvenți.



Formarea ionului $[CoX_4]^{2-}$ se poate realiza cantitativ în nitrometan, un solvent cu DN mic=2,7, la un raport stoechiometric între Co și X, dar nu se poate sintetiza în acetonitril — solvent cu DN=14,1, nici dacă excesul de ligand este de 200:1 așa cum se poate constata din datele tabelului 8.13.

Tabelul 8.13

Raportul molar X^-/Co^{3+} necesar pentru formarea cantitativă a ionului complex $[CoX_4]^{2-}$ din ionii Co^{2+} și X^- solvenți cu donicitate diferită

Donor	DN	N_3^-	Cl^-	Br^-	I^-
NM	2,7	4	4	4	5
PDC	15,1	4	4,5	4,3	7,8
AN	14,1	8	16	40	*a*
DMA	27,8	4	16	*a*	*a*
DMSO	29,8	20	200	*a*	*a*
HMPT	38,8	27	460	*a*	*a*

a — nu se formează ionul $[CoX_4]^{2-}$ nici la un raport molar X^-/Co^{2+} mai mare decît 200.

Reacțiile care se produc dizolvarea unui compus simplu al unui acceptor A într-un solvent donor D cu un exces de ligand anionic A^- pot fi:

— acceptarea solventului $AX_n + mD \rightleftharpoons AX_nD_m$ (1)

— acceptarea ligandului $A^- : AX_n + pA^- \rightleftharpoons [AX_{n+p}]^{p-}$ (2)

— substituția ligandului $AX_n + (m+q)D = [AX_{n-p}D_{n+p}]^{p+} + pX^-$

— reacția cu solventul $AX_n + qD = AD^{(q-n)+} + nX^-$ (3)

Reacția (1) generează un complex de solvatare neutru; ea se produce atunci cînd donicitatea solventului este egală sau ceva mai mare ca a ligandului X^- prezent și el în sistem.

Reacția (2), din care rezultă un complex anionic, are loc cînd ligandul X^- este un donor mult mai puternic în raport cu solventul.

Ionizarea acceptorului (reacția 3) poate fi parțială sau totală și ea se va produce atunci cînd solventul va fi un donor mult mai puternic comparativ cu X. De aici se conchide că *stabilitatea complecșilor, deci și posibilitatea lor de formare, depinde în primul rînd de caracterul donor al solventului în care se desfășoară reacția de complexare.*

Ilustrarea acestui fenomen se poate face prin alegerea unor reacții de complexare în solvenți cu numere donor mult diferite între ele, cum ar fi: nitrometan, acetonitril, apă și dimetilsulfoxid.

Nitrometanul are DN=2,7 (foarte mic). El formează cu $CoCl_2$ un complex de solvatare tetraedric care nu conduce curentul electric

$$CoCl_2 + 2CoCH_3NO_2 \rightleftharpoons [CoCl_2(CH_3NO_2)_2]$$

În prezența ionilor clorură Cl^- se formează cu ușurință anioni complecși $[CoCl_3]^-$ și $[CoCl_4]^{2-}$. De asemenea, compușii $CoBr_2$, CoI_2, $Co(NH_3)_2$ și $Co(NCS)_2$ nu prezintă conductibilitatea în nitrometan, ceea ce probează lipsa unor ioni. Dar adăugarea de ioni halogenură sau pseudohalogenură în cantități stoechiometrice conduce la conductibilități și la formarea cantitativă a ionilor:

$$[CoBr_3]^- \text{ și } [CoBr_4]^{2-};\ [CoI_3]^- \text{ și } [CoI_4]^{2-};\ [Co(N_3)_4]^{2-},$$
$$[Co(NCS)_4]^{2-},\ [Co(CN)_4]^{2-} \text{ și } [Co(CN)_5]^{3-}$$

Acetonitrilul DN=14,1 are centrul donor la atomul de azot și cu acizi *Lewis* ca $SbCl_5$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, BCl_3, BF_3 etc. formează complecși

Adăugarea de apă DN=18, un donor ceva mai puternic, duce la înlocuirea moleculelor de acetonitril din sfera de coordinare cu cele de apă. Pentru unele reacții s-au stabilit valorile constantelor de substituție a ligandului.

$$BF_3CH_3CN + H_2O \rightleftharpoons BF_3H_2O + CH_3CN \quad K \approx 10^{-3}$$

$$SbCl_5CH_3CN + H_2O \rightleftharpoons SbCl_5 \cdot H_2O + CH_3CN \quad K \approx 10^{-4}$$

Acetonitrilul este un mediu favorabil pentru reacțiile de complexare în care participă liganzi halogeni sau pseudohalogeni. Apa, în schimb, favorizează formarea complecșilor dintre metalele *din clasa* **a** cu liganzi care au donicitate mai mare ca a sa, cum ar fi N_3^-, CN^- sau SCN^-. Dimpotrivă, obținerea complecșilor cu metale din clasa **a** și liganzi Cl^-, Br^-, I^- nu este favorizată de apă ca solvent, deoarece trebuie utilizat un exces mare de reactiv sau uneori complecșii nu se formează deloc. Se mai adaugă că reacțiile în apă sînt puternic influențate de *p*H deoarece ionii OH^- au DN mai mare ca al apei.

În sfîrșit DMSO este un solvent cu DN=29,8, deci mare, și care reacționează practic cu toți acceptorii formînd complecși de solvatare.

Așa cum s-a stabilit DMSO coordinează la ionii metalelor din clasa **a** cu atomul de oxigen, iar la cei din clasa **b** cu atomul de sulf. Se poate deci afirma că în DMSO există un centru moale la atomul de sulf și un centru dur la atomul de oxigen. Majoritatea cationilor metalelor tranziționale leagă 6 molecule DMSO. Deoarece bromurile și iodurile metalelor din clasa a sînt puternic ionizate în DMSO, nu se pot obține anioni complecși ai acestora în acest solvent (reacțiile 2, 3). În schimb sînt stabili complecșii cu liganzi puternic donori ca F^-, N_3^-, SCN^- și CN^-, deci acești compuși se pot sintetiza în DMSO.

Marea concurență între ligand și solvent (DMSO) se constată și la reacția:

$$[Fe(DMSO)_6]^{3+} + 4N_3^- \rightleftharpoons [Fe(N_3)_4(DMSO)_2]^- + 4DMSO$$

Ultimele două molecule de DMSO din anionul complex nu mai pot fi substituite nici cu un exces foarte mare de reactiv. De aici rezultă și faptul că în complex există o deosebire între modul de coordinare a celor 6 molecule de DMSO, două dintre ele fiind diferit legate comparativ cu celelalte patru.

Trebuie remarcat încă un factor care decide numărul de coordinare cu un solvent, și anume cel *steric*. La un solvent puternic donor cum este hexametiltriamidfosfinoxid cu DN=38,8 care coordinează prin atomul de oxigen, se pot obține complecși cu număr de coordinație maximum patru, explicabil prin mărimea și structura piramidală a moleculei de HMPT, fapt confirmat pentru ionii de Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}.

BIBLIOGRAFIE

1. *M. Străjescu, F. Teodor*, Elemente de chimie bioanorganică, Ed. Dacia, Cluj-Napoca (1979).
2. *A. Werner*, Z. Anorg. Chem., *3*, 267—330 (1893). Această lucrare împreună cu alte cercetări ale lui Werner au fost publicate în traducere engleză de G. B. Kauffmann, Classics in Coordination Chemistry, Dover Publications Inc., New York (1968).
3. *K. F. Purcell, J. C. Kotz*, Inorganic Chemistry, Saunders Company Philadelphia-London-Toronto, (1977).
4. *E. Larsen, G. N. LaMar*, J. Chem. Ed., *51*, 633 (1974).
5. *D. Evans, G. Yagupsky, G. Wilkinson*, J. Chem., Soc., A, 2 660 (1968).
6. *C. Drăgulescu, E. Petrovici*, Chimia coordinației opt. Ed. Facla, Timișoara (1977).
7. *K. Knox, A. P. Ginsberg*, Inorg, Chem., *1*, 945; *3*, 555 (1964).
8. *S. C. Abrahams, A. P. Ginsberg, K. Knox*, Inorg. Chem., *3*, 558 (1964).
9. *U. Belluco*, Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum, Academic Press, New York (1974).
10. *R. G. Pearson, D. A. Sweigert*, Inorg. Chem., *9*, 1 167 (1970).
11. *L. Cattalini, A. Orio, A. Doni*, Inorg. Chem., *5*, 1 517 (1966).
12. *A. L. Odell ș.a.*, Chem. Commun., 1 323 (1968); *87*, (1969).
13. *C. G. Swain, C. B. Scott*, J. Am. Chem., Soc., *75*, 141 (1953).
14. *G. Bushnell, A. Pdcock, M. A. R. Smith*, J. C. S. Dalton, 572 (1975).
15. *D. R. Armstrong, R. Fortune*, P. G. Perkins, Inorganica Chimica Acta, 9, 9 (1974).
16. *R. Romeo, M. L. Tobe*, Inorg. Chem., *13*, 1 991 (1974).
17. *F. Basolo, R. G. Pearson*, Mechanisms of Inorganic Reactions, John Wiley and Sons, New York (1967).
18. *J. MacB. Harrowfield și A. M. Sargeson*, J. Amer. Chem. Soc., *96*, 2 634 (1974).
19. *Gh. Marcu, M. Brezeanu ș.a.*, Chimie anorganică, E.D.P., București (1984).
20. *L. F. Lindoy, D. H. Bush*, Inorg. Chem., *13*, 2 494 (1974).
21. *M. Răileanu*, Influența mediului asupra reactivității chimice, Ed. Scrisul Românesc, Craiova (1981).
22. *P. Spacu, M. Brezeanu*, Chimia combinațiilor complexe, E.D.P., București (1969).

Capitolul 9

COMPUŞI ELEMENT-ORGANICI

Domeniu de graniţă între chimia anorganică şi chimia organică, dezvoltată în mod exploziv în ultimii 20 de ani, chimia compuşilor element-organici cunoaşte încă efervescenţa caracteristică revoluţiilor în ştiinţă. Se poate afirma că atît sinteza fină anorganică şi organică la fel ca şi chimia bioanorganică ar fi fost de neconceput fără patrimoniul de metode şi concepte aduse în ştiinţă de aceşti compuşi. Se acceptă astăzi sub denumirea de *compuşi element-organici* (sau *metal-organici*) combinaţiile formate de elemente în stări inferioare de oxidare legate cu atomi de carbon din liganzi ca CO, CH_3, C_6H_6, C_2H_4 sau oricare altă grupare organică ce conţine electroni π.

Compuşii element-organici au început să fie cunoscuţi din 1831, odată cu sinteza sării lui *Zeise* [1] continuată apoi cu prepararea de alchili zinc [2] şi mai ales de halogenuri organo-magneziene [3]:

$$C_2H_4 + K_2[PtCl_4] \xrightarrow[aq]{} K^+[(\sigma{-}C_2H_4)PtCl_3]^- + KCl$$

$$Zn + C_2H_5I \longrightarrow C_2H_5ZnI \longrightarrow \frac{1}{2}(C_2H_5)_2Zn + \frac{1}{2}ZnI_2$$

$$Mg + C_2H_5Br \xrightarrow[eter]{} C_2H_5MgBr$$

O foarte mare importanţă a avut-o sinteza ferocenului $(\pi{-}C_5H_5)_2Fe$ şi a dibenzencromului $(\pi{-}C_6H_6)_2Cr$ şi explorarea extensivă a chimiei acestora şi a compuşilor [4, 5] şi aceasta nu numai pentru faptul că s-a descoperit şi studiat o nouă clasă de compuşi, dar mai ales pentru aplicaţiile practice ale acestora, aplicaţii ce s-au dovedit revoluţionare. Astfel, putem da exemplul catalizatorilor *Ziegler-Natta* (formaţi din $Al(C_2H_5)_3$ şi $TiCl_4$) sau a oxizilor şi acetaţilor de trietilstaniu — importante fungicide, compuşii dialchilstaniu — stabilizatori, antioxidanţi şi filtre pentru radiaţii ultraviolete pentru PVC sau cauciucuri. În sfîrşit, compuşii siliciului, siliconii sau polimerii oxigen-organo-siliciu s-au dovedit a fi lubrifianţi unici şi neîntrecuţi.

Sistematizarea tratării compuşilor element-organici nu este deloc uşoară. Clasele de compuşi nu posedă metode de sinteză identice şi proprietăţi similare şi nici aceleaşi reacţii. Tratarea compuşilor pe elemente

din grupele A și pe metale din seriile tranziționale, așa cum ar părea că se impune studiind reacțiile unor compuși prezentate în figurile 9.1 și 9.2, nu este recomandată deoarece în ultimul timp s-a stabilit că unele caracteristici considerate a fi exclusiv ale metalelor din grupele A, cum ar fi deficiența în electroni, se întîlnesc și la metalele tranziționale. Com-

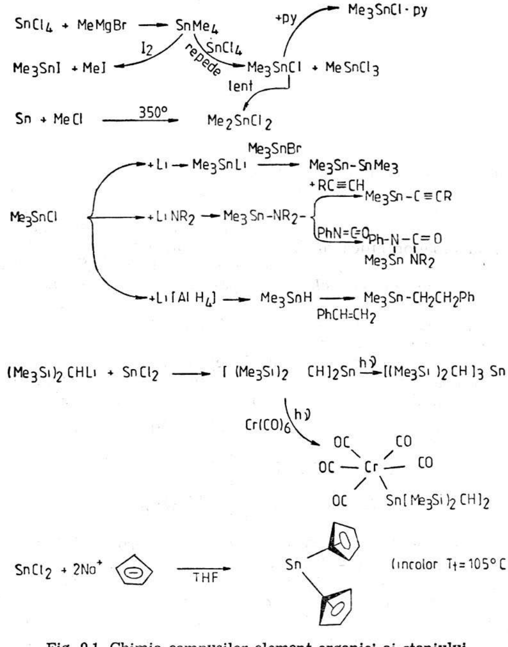


Fig. 9.1. Chimia compușilor element organici ai staniului.

puși ca alchili-metal și derivații lor erau considerați stabili pentru metalele din grupa A și instabili ai celor tranziționale, dar cercetări mai recente dovedesc obținerea cu ușurință și stabilitatea foarte mare și a unor alchili ai metalelor tranziționale [6]. Doar carbonilii metalelor din grupele A sînt instabili, în timp ce ai metalelor tranziționale sînt stabili.

În stadiul actual al cercetărilor, credem că este preferabil să se trateze compușii element-organici în funcție de ligand și de tipul reacției,

deoarece caracteristicile formării și scindării legăturilor chimice se răsfrîng asupra proprietăților complecșilor și, de asemenea, dau indicații cu privire la metodele de sinteză ce pot fi aplicate în cazuri dorite.

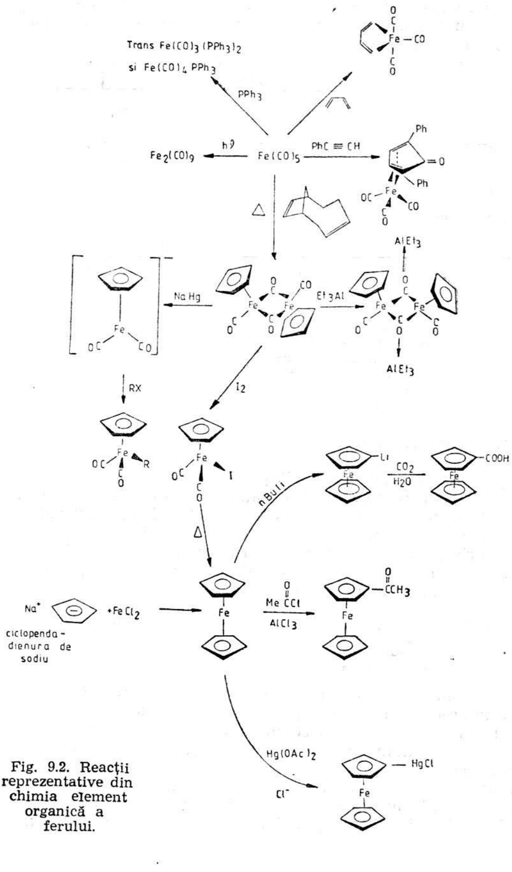


Fig. 9.2. Reacții reprezentative din chimia element organică a ferului.

O primă imagine asupra tipurilor principale de legături chimice întîlnite în complecșii diferitelor elemente se poate obține urmărind datele figurii 9.3.

În figura 9.3 sînt redate combinațiile element-organice după tipul legăturilor cu metalul. Legătura în compușii metalelor alcalino-teroase nu este încă pe deplin lămurită.

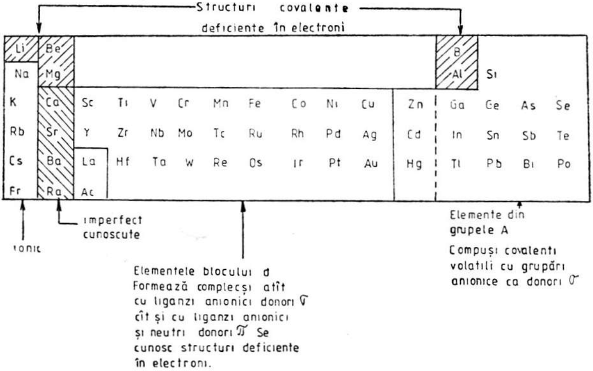


Fig. 9.3. Compuși element organici și tipuri de legătură existente în aceștia.

Legătura chimică ce se stabilește, între ligand prin atomul său donor și metal ca acceptor, poate căpăta un aspect sinergic, de întărire, printr-o interacțiune în sens invers între metal și ligand (legătură retrodonoare). Se știe (v. cap. 3) că o interacție sinergică intervine atunci cînd există simetrie între un donor σ cu un orbital acceptor σ de joasă energie, tip LUMO, în timp ce acceptorul σ, în configurația aductului, are un orbital donor π tip HOMO (1 și 2)



Legatură σ ligand ⟶ metal (1) Legatura π metal→ligand (2)

O consecință importantă a acestei legături donor-acceptor în două sensuri este aceea că rolul de legătură poate fi îndeplinit și de electronii de nelegătură ai metalului. O comparație între cele două mari categorii de combinații și anume complecșii clasici și compușii element-organici este edificatoare.

Drept exemplu am ales $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ și $Cr(CO)_6$. Numărul electronilor de valență din jurul cromului este de 15 pentru $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ (3 de la crom și 12 de la cei 6 liganzi), în timp ce pentru cromul din hexacarbonil

se constată 18 electroni (6 de la cromul (0) și 12 de la cei 6 liganzi de oxid de carbon). În hexacarbonil cele șase legături (șase OML) provin din doi orbitali *d* de simetrie σ, orbitalul *s* și cei trei orbitali *p*, toți ocupați. În completare cei trei orbitali metalici *d* sînt ocupați și ei și aceștia sînt orbitalii care participă la fluxul electronic π (metal ⟶ ligand) și care stabilizează legătura. Complexul $Cr(CO)_6$ format din crom zerovalent va suferi deci influența sarcinii negative a metalului. În tabelul 9.1 sînt prezentați liganzii acceptori mai frecvent întîlniți.

Tabelul 9.1

Liganzi acceptori π mai frecvent întîlniți în complecși

Caracterul atomului donor	Exemple	Caracterul legăturii metal-ligand
Carbonul ca atom donor (hibridizare *sp*)	|C≡O oxid de carbon |C≡N—R izonitrili |C≡C—R acetiluri |C≡N| cianuri	Perechea liberă de electroni la atomul donor creează legătură σ spre metal
Azotul ca atom donor (hibridizare *sp*)	|N≡N| diazot $\cdot\overline{N}=\overline{\underline{O}}$ monoxidul de azot	Orbitalii π* neocupați se pot suprapune suplimentar cu orbitalii *d* ocupați ai metalului formînd legătura *d*π—*d*π
Azotul ca atom donor (hibridizare sp^2)	2.2′-dipiridil (dipy) 1.10 fenantrolină	
Fosforul ca atom donor (hibridizare sp^3) Arsen sau antimoniu ca atom donor	Fosfine RP_3 (R=H alchil, aril), esteri ai acidului fosforic P(OR) (R=alchil, aril[3]); trihalogenuri de fosfor PX_3 (X=Cl, F, Br)	Perechea liberă de electroni la atomul donor formează legătura σ; Orbitalii *d* ai metalului cu energie și simetrie favorabilă se suprapun cu orbitalii *d* ocupați ai atomului central (legătură *d*π—*d*π)
Elemente din grupa IV A ca atom donor **Si, Ge,** Sn, Pb	Resturi de trialchil sau de triarilstaniu SnS_3, R=H, alchil, aril; resturi de trihalogenogermil $[GeX_3]^-$; X=Cl, Br	

Aminteam că elementul, de obicei un metal, din compușii element-organici posedă stare inferioară de oxidare —1, 0 sau +1. În aceste condiții metalul va avea orbitalii *d* de simetrie π populați cu electroni, o sarcină nucleară efectivă Z^* mică și va furniza fluxul de electroni π de la metal la ligand. Se constată experimental că — exceptînd unele cazuri — compușii stabili ai metalelor de tranziție au în total 18 electroni în jurul metalului. Excepțiile sînt formate din unii compuși care au doar 16 electroni în jurul metalului, iar aceștia sînt mai frecvenți la Rh, Pd, Ir și Pt. Or aceste metale au cea mai mică tendință de a forma complecși

hexacoordinaţi. În special Ir(I) şi Pt(II) formează molecule stabile cu 16 electroni.

Pentru complecşii π, regula celor 16 şi 18 electroni, o regulă empirică [7], care mai poartă denumirea şi de *regula numărului atomic efectiv* („effective atomic number rule" EAN), reprezintă un important ghid pentru sistematizarea lor, ca şi pentru studiul structurii sau a reacţiilor. Această regulă nu este obligatoriu să se aplice şi la compuşii „clasici", deşi uneori se constată o bună concordanţă şi cu reacţiile acestora din urmă.

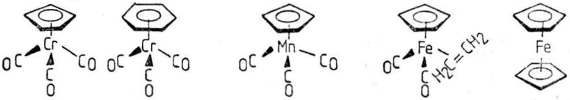
Aplicarea regulei celor 18 electroni este relativ simplă: de exemplu pentru compuşii octaedrici dacă metalul are în jurul său şase liganzi, fiecare ligand participînd la legătură cu doi electroni, (MD_6), atunci metalul trebuie să posede trei perechi de electroni (deci în total 18). Astfel, un compus hexacoordinat al fierului trebuie să posede atomul de metal cu configuraţia d^6, iar structura acestui complex va fi, cu mare probabilitate, octaedrică.

Metalele cu 4 perechi de electroni de valenţă în jurul lor, deci cu configuraţia d^8, vor avea 5 perechi de electroni în aduct, MD_5, iar structura compusului va fi trigonal bipiramidală *(tbp)* sau de piramidă tetragonală *(pt)*. Metalele cu 5 perechi de electroni de valenţă, configuraţia d^{10}, vor avea în aduct 4 perechi de electroni, MD_4, iar structura va fi tetraedrică sau plan pătrată.

Compuşi care ilustrează regula celor 18 electroni sînt redaţi în continuare:

$$MD_6 = M + d^6 = V^-, Cr^0, Mn^+, Fe^{2+}$$

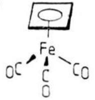
$V(CO)_6^-$ $Cr(CO)_6$ $Mn(CO)_6^+$ $Fe(CO)_4H_2$

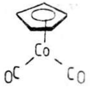


MD_5 ; $M = d^8 = Mn^-, Fe^0, Co^+$

$Mn(CO)_5^-$ $Fe(CO)_5$ $Co(CO)_4H$

$Mn(CO)_4NO$





MD_4 ; $M = d^{10} = Fe^{2-}, Co^-, Ni^0\ Cu^+$

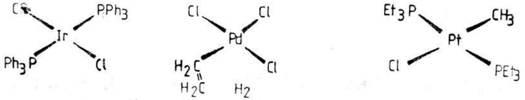
$Fe(CO)_4^{2-}$ $Co(CO)_4^-$ $Ni(CO)_4$ $Cu(PPh_3)_3Cl$

$Fe(CO)_2(NO)_2$ $Co(CO)_3NO$



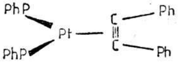
După cum s-a menționat, există și compuși stabili care au doar 16 electroni. Aceștia sînt bazați invariabil pe ioni metalici d^8 și sînt — plan pătrați (patru perechi de electroni la liganzi) și pe ioni metalici d^{10} cu trei liganzi și sînt probabil toți trigonali. De exemplu:

MD_4 ; d^8 = Rh^+, Ir^+, Pd^{2+}, Pt^{2+}.



MD_3 : d^{10} = Pd^0 sau Pt^0

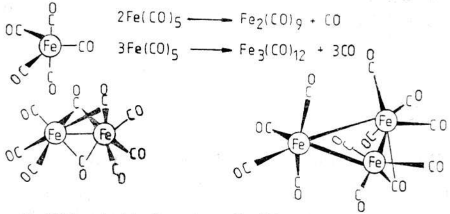
$Pt(PPh_3)_3$



Cînd în jurul metalului nu sînt 18 electroni, compusul nu este stabil. De exemplu, $Co(CO)_4$ nu există ca monomer, ci doar ca dimer $(OC)_4Co—Co(CO)_4$ cu legătură Co—Co și deci, în acest mod, fiecare metal își completează cei 18 electroni.

Similar pentacarbonilul de mangan există doar ca dimer $Mn_2(CO)_{10}$.

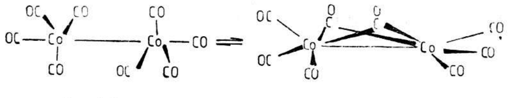
Amintim că formarea legăturii metal-metal nu este singura posibilitate de stabilizare, ci se pot întîlni și punți de CO ca și compuși cluster cum ar fi cazul a doi carbonili de fer



$Fe_2(CO)_9$ simetrie D_{3h} $Fe_3(CO)_{12}$ simetrie C_{3v}

Stabilitatea moleculelor nu trebuie privită ca un proces izolat decît atunci cînd acestea sînt izolate (în stare de vapori). În soluție sau în cristale, intervin interacții cu solventul sau cu alte molecule și stabilizarea se poate schimba. Astfel, $Co_2(CO)_8$ se găsește în soluție stabilizat prin

legătură metal-metal, dar în stare solidă se constată existența a două punți de CO:

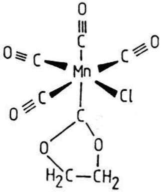


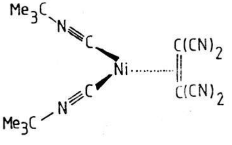
9.1. COMPUȘI ELEMENT-ORGANICI CU CARBON DONOR σ

Compușii element-organici formați cu liganzi ce conțin atomi de carbon σ pot fi împărțiți în două clase: a) compuși în care gruparea organică poate fi considerată un donor anionic σ și b) compuși în care gruparea organică este un donor neutru și acceptor π.

Din clasa **a** fac parte alchilii și arilii metalici cum ar fi fenilsodiul — un compus ionic-; dimerul trimetilaluminiului — un compus deficient în electroni; — tetrametilstaniul — compus covalent volatil; sau ciclopentadienil-metil-dicarbonil-ferul.

Compușii din clasa **b** sînt formați aproape în exclusivitate de metalele tranziționale în stări inferioare de oxidare; exemple pot fi carbonilii, carbenele sau izonitrilii, ultimii doi prezentați în continuare





9.1.1. SINTEZA ALCHILILOR ȘI ARILILOR METALICI

Reacția directă dintre metal cu halogenură organică. Reacțiile dintre halogenurile de alchil sau de aril cu metalele conduc la mulți compuși element-organici. Din cauza simplității sale, această reacție se aplică frecvent [8], produșii avînd importanță industrială. Cel mai ușor reacționează Li, Mg, Al sau Zn, iar metal alchilii obținuți se numără printre cei mai reactivi compuși; datorită acestui fapt, ei sînt folosiți pentru a reacționa cu alte metale care nu manifestă mare reactivitate față de halogenurile de alchil sau/și de aril.

În figura 9.4 sînt prezentate elementele care reacționează direct cu halogenurile organice, cu monoxidul de carbon sau cu hidrocarburile nesaturate.

Termodinamica acestor reacții este de multe ori determinantă. Astfel, pentru reacția generală

$$2M_{(s)}+XCH_3Cl_{(g)} \longrightarrow M(CH_3)_{x(g)}+MCl_{x(g)}$$

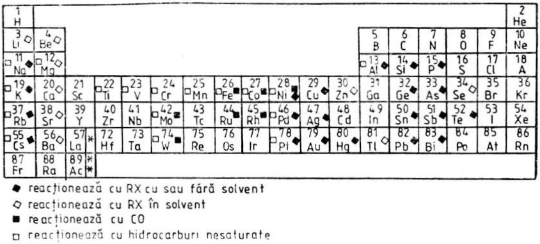


Fig. 9.4. Elemente ce reacționează direct cu halogenurile organice, cu monoxidul de carbon sau cu hidrocarburi nesaturate.

Căldurile de formare ale alchililor metalici $\Delta H_f[M(CH_3)_x]$ sînt aproape întotdeauna mai mici decît căldurile de formare ale halogenurilor metalice $\Delta H_f[MCl_x]$ și ele cresc în grupă cu masa atomică (fig. 9.5).

Deci tăria legăturii σ metal-carbon scade cu creșterea masei atomice și de aici scade și exotermicitatea reacției. Al doilea factor care intervine în ușurința sintezelor îl reprezintă *căldurile de atomizare ale elementelor,* iar acestea scad în grupă dar cresc în perioadă de la stînga la dreapta. Rezultatul acestor două efecte este faptul că litiul și magneziul posedînd o căldură de atomizare scăzută (de 160 și 146 kJ·atg^{-1}) reacționează cu halogenurile de alchil sau aril în solvenți, chiar la temperatura camerei. Aluminiul cu ΔH_{atom}=335 kJ reacționează cu CH_3Cl pe la 120°, Si, Ge și

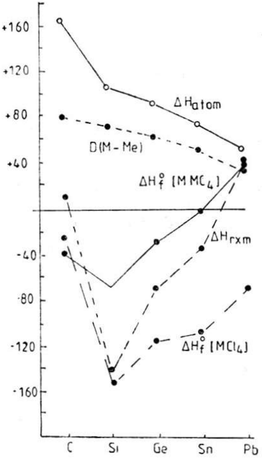
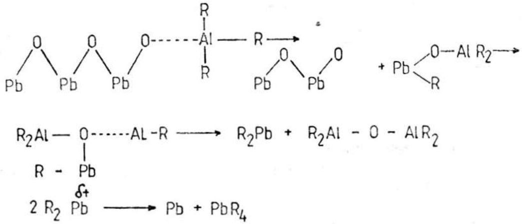


Fig. 9.5. Variația căldurilor de formare a alchililor metalici cu masa atomică a metalului.

Sn cer temperaturi de 300°C, în timp ce borul se combină abia la 500°C.

Reacția agenților anionici de alchilare cu halogenuri sau oxizi metalici. Cele mai utilizate metode de sinteză ale compușilor element organici folosesc halogenura sau oxidul metalic în reacție cu alchilii sau arilii de Li, Na, Mg sau Al, iar datorită faptului că transferul grupării organice se efectuează cel mai bine și în raportul dorit de la compușii aluminiului, aceștia ocupă primul loc în sinteză. Reacțiile decurg printr-un atac electrofil al aluminiului asupra oxigenului, sau halogenului, urmat de o disproporționare a produsului intermediar care este instabil. Dăm spre exemplu sinteza tetraetilului de plumb:



În anii '70 s-au efectuat aceste reacții în aparate în care se vaporizează metalul care reacționează direct cu halogenura de alchil, sub vid. Pereții vasului sînt răciți cu azot lichid și pe ei se condensează concomitent metalul și halogenura de alchil, reacționînd. Tehnica aceasta a co-condensării (mai nimerit ar fi termenul de *sincondensare*) este de mare importanță în sinteza modernă.

Prepararea alchililor de litiu se face de obicei cu metalul dispersat într-un solvent ca: eter de petrol, ciclohexan, benzen, sau eter și cu clorură sau bromură de alchil. Se recomandă atmosferă de azot, sau argon, deoarece produșii obținuți sînt sensibili la oxigen și apă. Nu se utilizează iodurile de alchil, din cauza ușurinței cu care se produce o reacție secundară de cuplare din care rezultă LiI și o hidrocarbură, astfel:

$$2Li + n\text{—}C_4H_9Cl \rightarrow n\text{—}C_4H_9Li + LiCl$$

$$2Li + C_2H_5I \rightarrow C_2H_5Li + LiI$$

$$C_2H_5Li \xrightarrow{+C_2H_5I} C_4H_{10} + LiI$$

Alegerea solventului este importantă, deoarece alchil și aril-litiu atacă eterii eliminînd olefina:

$$n\text{—}C_4H_9Li + (C_2H_5)_2O \rightarrow CH_3CH(Li)OC_2H_5 + C_4H_{10}$$

$$CH_3CH(Li)OC_2H_5 \rightarrow LiOC_2H_5 + C_2H_4$$

Cel mai utilizat compus este *n*-butillitiu, dizolvat în heptan sau alte hidrocarburi asemănătoare. Soluția aceasta este stabilă la aer pentru perioade îndelungate de timp. (Despre proprietățile lor v. cap. 12).

Prepararea alchililor și arililor de sodiu și de potasiu nu se efectuează prin reacția directă, deoarece compușii organo-sodiu sînt foarte reactivi și se cuplează rapid cu excesul de halogenură organică dînd NaCl. Se preferă prepararea în laborator din sodiu metalic cu derivați organomercur.

$$Me_2Hg + 2K/Na \longrightarrow 2MeK + NaHg.$$

Alchilii de potasiu și de sodiu sînt extrem de reactivi cu oxigenul și cu apa și de aceea se prepară și se izolează foarte greu. Cristalizează în rețeaua arseniurii de nichel. Se utilizează în reacții de metalare a metalocenilor și în unele polimerizări ale alchenelor drept catalizatori carbanionici.

Prepararea alchililor și arililor de mercur. Derivații organici ai mercurului cu formulele RHgX și R_2Hg sînt reactivi deosebit de valoroși în sinteza chimică. Prepararea halogenurilor de alchil-mercur ca și a dialchilmercurului este posibilă prin reacția directă cu condiția de a se utiliza amalgam mercur-sodiu, deoarece căldura de formare ridicată a NaCl furnizează energia necesară pentru ca procesul să devină exoterm:

$$2Hg_{(l)} + 2CH_3Cl_{(g)} \rightarrow Hg(CH_3)_{2(g)} + HgCl_{2(s)} \qquad \Delta H^\circ = +31 \text{ kJ}$$

$$HgCl_{2(s)} + 2Na_{(s)} \rightarrow Hg_{(l)} + 2NaCl_{(s)} \qquad \Delta H^\circ = -598 \text{ kJ}$$

$$Hg_{(l)} + 2Na_{(s)} + 2CH_3Cl_{(g)} \rightarrow Hg(CH_3)_{2(g)} + 2NaCl_{(s)} \quad \Delta H^\circ = -567 \text{ kJ}.$$

Reacția directă de obținere a compușilor organici este în fond o reacție de oxidoreducere și doar elementele puternic electropozitive vor putea reacționa în acest mod. Borul, slab electropozitiv, nu va putea forma alchili bor pe această cale, dar aluminiul mai electropozitiv va reacționa cu halogenuri de alchil în hidrocarburi ca solvenți:

$$2Al + 3C_2H_5I \rightarrow (C_2H_5)_3Al_2I_3.$$

Compușii RHgX sînt substanțe cristaline, proprietățile lor depinzînd de natura grupei X. Astfel, cînd X=Cl, Br, I, CN, SCN sau OH, compusul are caracter de sare cu legătură predominant ionică. Acetații însă se comportă ca electroliți slabi. Dialchilii și diarilii R_2Hg sînt lichidele nepolare, volatile, incolore și foarte toxice, mai stabile în aer față de compușii similari de Cd și Zn, deoarece legătura Hg—C este mai puțin polară și deci mai greu atacată.

Prepararea alchililor de aluminiu. Alchilii de aluminiu se pot sintetiza prin intermediul reactivilor *Grignard*, dar mediul de eter este un inconvenient major. Se utilizează însă această reacție pentru a prepara eterați R_3AlOR_2 sau compuși anionici ca $Mg[AlR_4]_2$.

Aluminiul metalic reacționează cu halogenuri de alchil în hidrocarburi.

Compușii formați sînt sensibili la apă și oxigen, dar pot fi reduși sau dismutați la alchilaluminiu

$$2(CH_3)_3Al_2Cl_3+6Na \longrightarrow [(CH_3)_3Al]_2+2Al+6NaCl$$

$$2(CH_3)_3Al_2Cl_3+[(CH_3)_3ClAl]_2 \longrightarrow 3[(CH_3)_2AlCl]_2$$

Adiția de fluorură de sodiu conduce la alchilialuminiu, reacția decurgînd în trei etape:

$$(CH_3)_4Al_2Cl_2+2NaF \rightarrow (CH_3)_4Al_2F_2+2NaCl$$

$$(CH_3)_4Al_2F_2+2NaF \rightarrow 2Na^+[(CH_3)_2AlF_2]^-$$

$$3Na^+[(CH_3)_2AlF_2]^- \rightarrow Na_3[AlF_6]+[(CH_3)_3Al]_2.$$

Și reacția dintre compușii R_2Hg cu aluminiu metalic decurge bine, dar o revoluție industrială a realizat-o sinteza directă din aluminiu, hidrogen și olefine:

$$Al+3/2H_2+3RCH{=}CH_2 \xrightarrow[50-200\ atm]{60-110°C} [Al(C_2H_5)_3]_2.$$

Olefinele se pot adiționa și la hidrura de aluminiu (AlH_3) sau la $Li[AlH_4]$, formînd R_2AlH, AlR_3 sau chiar $Li[AlR_4]$.

Trimetilaluminiul este lichid, incolor, mobil, inflamabil în aer, $\Delta H_{disociere}=85$ kJ·mol^{-1}. Trietilaluminiul ($T_t=-52$; $T_f=186°C$) este un dimer mai disociat în stare de vapori comparativ cu Me_3Al. Triizopropilaluminiul este monomer, grupele izopropil, mai voluminoase, împiedicînd dimerizarea.

Prepararea alchililor elementelor grupei IV A. Alchilii elementelor grupei IV A nu se obțin prin reacție directă decît în prezența catalizatorilor de cupru CuCl sau argint. Siliciul reacționează cu CH_3Cl în prezența cuprului, la 285°C, cu randament 65%

$$2CH_3Cl+Si \xrightarrow[285°]{Cu} (CH_3)_2\,SiCl_2$$

dar se obțin în același timp și by-produși ca $SiCl_4$, CH_3SiCl_3 25% și $(CH_3)_3SiCl$ 5%. După separare, $(CH_3)_2SiCl_2$ este hidrolizat în condiții controlate dînd poliorganosiloxani (sau siliconi). Funcționarea catalizatorului de cupru nu este pe deplin lămurită, dar s-ar putea să contribuie la formarea de radicali metil și la alți compuși reactivi, astfel:

$$2Cu+CH_3Cl \rightarrow CuCl+CuCH_3$$

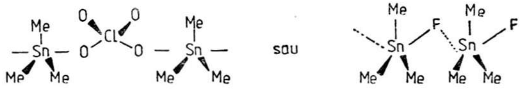
$$CuCH_3 \xrightarrow{instabil} Cu+CH_3$$

Se poate admite și formarea unei faze intermediare cu legătură polară Cu—Si și absorbția disociativă a CH_3Cl pe această fază, ca primă treaptă a reacției.

Germaniul și staniul reacționează cu clorura de metil chiar în absența cuprului, dar prezența Cu conduce la scăderea temperaturii de reacție de la peste 400 la 350°C pentru reacția cu germaniu.

Staniul nu necesită catalizatori. Trecînd CH_3Cl prin staniu topit la 300—350°C se obține $(CH_3)_2SnCl_2$ cu randament 50%.

O privire de ansamblu asupra compușilor organici ai staniului și a reacțiilor acestora a fost deja prezentată în figura 9.1. Trialchilii R_3SnX ca și dialchilii R_2SnX_2, unde $X=F$, ClO_4 sau NO_3 sînt polimerizați prin intermediul grupării X:



Trialchilii formează cu ușurință aducți 1 : 1 sau 1 : 2 cu bazele *Lewis*, cu Sn pentacoordinat, în timp ce polimerii dialchililor sînt hexacoordinați. Clorurile și bromurile au temperaturi scăzute de topire (90°C și 74°C), sînt în principal monomere, se dizolvă în apă cu formare de soluții bune conducătoare. Aquoionii posedă grupe liniare C—Sn—C care, probabil, sînt hexacoordinate la staniu cu încă patru molecule de apă. Se cunosc ioni ca $(CH_3)_2SnCl^+$ sau $(CH_3)SnOH^+$ iar în medii alcaline și ioni $[(CH_3)_2Sn(OH)_4]^{2-}$, care posedă configurație *trans*. Se cunosc, de asemenea, numeroase combinații polimere liniare sau ciclice cu formula $[Sn(CH_3)_2]_n$, unde $n=12—20$ în cele liniare și $n=6$ în compușii ciclici.

Reacția directă a RCl cu **plumbul**, de fapt cu aliaj Pb-Na, este larg utilizată pentru a produce tetraetilul de plumb:

$$4C_2H_5Cl+2Pb_{(s)} \rightarrow Pb(C_2H_5)_4+PbCl_4 \qquad \Delta H= +268 \text{ kJ}$$

$$4Na_{(s)}+PbCl_4 \rightarrow 4NaCl_{(s)}+Pb_{(s)} \qquad \Delta H=-1\,330 \text{ kJ}$$

$$4C_2H_5Cl+4Pb_{(s)}+4Na_{(s)} \rightarrow 4NaCl_{(s)}+Pb(C_2H_5)_4+3Pb_{(s)} \qquad \Delta H=-1\,045 \text{ kJ}$$

Din reacțiile prezentate se constată că doar 1/4 din plumbul adăugat sub formă de aliaj se regăsește în produs, restul de 3/4 trebuind să fie reciclat, ceea ce constituie mare inconvenient al acestei metode. S-au dezvoltat, de asemenea, metoda electrochimice care utilizează $Na[AlEt_4]$ cu anod de Pb și catod de Hg, sau electroliza reactivilor *Grignard* în mediu de eter cu anod de plumb. Adăugarea de RCl reglementează electrolitul:

$$4RMgCl \longrightarrow 4R^-+4MgCl^+$$

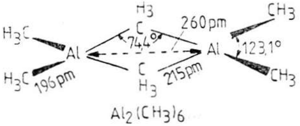
$$4R^-+Pb \xrightarrow{-4e^-} 4PbR_4$$

$$4MgCl^+ \xrightarrow{4e} 2Mg+2MgCl_2.$$

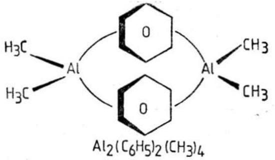
Alchilii de plumb sînt lichide nepolare extrem de otrăvitoare. Se descompun la temperaturi de 110°C ($PbEt_4$) și 200 ($PbMe_4$), după un mecanism cu radicali liberi și pe această proprietate sînt folosiți ca antidetonanți în benzine.

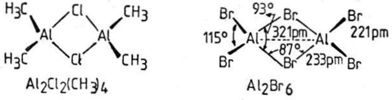
9.1.2. STRUCTURA ALCHILILOR ŞI ARILILOR METALICI

Metalele grupelor I A, II A şi III A sînt deficiente în electroni şi din acest motiv compuşii lor organici vor manifesta tendinţă pronunţată de a se autoasocia, trecînd în forme dimere, trimere, polimere. Reprezentanţi tipici în acest sens sînt consideraţi diboranul, dimerul trimetilaluminiului şi dimerul triclorurii de aluminiu (v. cap. 3 şi cap. 15), datorită legăturilor în punte şi retrodonoare pe care le formează. Dacă la B_2H_6 şi Al_2Cl_6 legătura dintre atomii elementului este realizată prin atomii de hidrogen şi respectiv de halogen, în alchili, gruparea alchil se găseşte în puncte. Astfel, în dimerul trimetil aluminiului întîlnim următoarele caracteristici ale legăturilor:



De menţionat că fenildimetil-aluminiul are grupările fenil în punte, iar halogenurile de alchil aluminiu posedă atomii de halogen în legăturile tricentrice, după cum este schiţat mai jos.

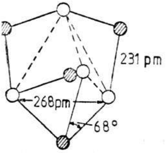




Beriliul, care posedă aproximativ acelaşi raport dintre sarcina electrică şi rază ca şi aluminiul, va forma alchili dimerizaţi cu grupări alchil în punte, cu excepţia dimetilberiliului care este polimerizat. În $(Me_2Be)_n$ unghiul Be—C—Be este mai închis —66° — iar legătura Be—C de 193 pm mai lungă decît suma razelor covalente ale Be=91 pm şi carbonului 77 pm, ceea ce lasă să presupunem că la legătură nu participă integral doi electroni ci mai puţini.

Dacă la magneziu se mai întîlnesc legăturile în punte, alchilii de Zn, Cd, Hg, cum ar fi compuşii cu metil, sînt monomeri, populaţia electronică periferică permiţînd stabilizarea moleculelor.

Metillitiul este un compus tetramer, iar din cauza deficienței accentuate în electroni unghiul de legătură Li—C—Li este foarte închis — 68,3° — iar distanța Li—C de 231 pm mai lungă decît în $(CH_3)_3Al_2$ și decît suma razelor covalente (Li=134 pm și C=77 pm). Unii compuși organolitici sînt hexametri. Astfel, întîlnim ciclohexillitiu în solid, cicloetillitiu în soluție, cu o structură octaedric distorsionată, legăturile C—Li fiind similare celor din tetrameri.



Metil-litiu

Compușii magneziului sînt deosebit de complicați (v. cap. 13) și soluțiile eterice ale reactivilor *Grignard* nu trebuie privite ca avînd o structură constantă. Datele experimentale dovedesc că asocierea moleculelor de RMgX este o funcție de concentrația speciei, de natura halogenului și de natura solventului. În figura 9.6 sînt redate comparativ asocierile EtMgCl și EtMgBr în dietileter și EtMgBr în THF, care, așa cum se constată, sînt diferite.

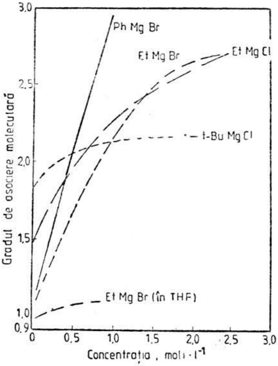


Fig. 9.6. Dependența gradului molecular de asociere a unor reacții *Grignard* în funcție de concentrație (Dietileter ca solvent).

9.2. METAL-CARBONILI

Compușii metalelor cu oxidul de carbon ca ligand se numesc *carbonili*. În figura 9.7 se prezintă carbonilii cunoscuți ca și complecșii carbonil anionici.

Prepararea și studiul structurii și proprietăților metal-carbonililor constituie în ultimele două decenii obiectul unor intense și fructuoase cercetări și aceasta deoarece:

1) carbonilii sînt materii prime pentru prepararea altor compuși element-organici;

2) gruparea carbonil stabilizează unele molecule organice care altfel nu ar fi izolabile, mărește rezistența la oxidare și/sau la descompunere termică;

3) ligandul CO este utilizat ca probă pentru studiul structurii compușilor, mai ales prin spectre IR;

4) carbonilii și derivații lor sînt intermediari valoroși în multe sinteze ale compușilor element organici.

grupo III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B			I B	II B
	Ti	$V(CO)_6$	$Cr(CO)_6$	$Mn_2(CO)_{10}$	$Fe(CO)_5$ $Fe_2(CO)$ $Fe_3(CO)_{12}$	$Co_2(CO)_8$ $Co_4(CO)_{12}$	$Ni(CO)_4$	Cu	
	Zr	Nb	$Mo(CO)_6$	$Tc_2(CO)_{10}$ $Tc_3(CO)_{12}$	$Ru(CO)_5$ $Ru_3(CO)_{12}$	$Rh_2(CO)_8$ $Rh_4(CO)_{12}$ $Rh_6(CO)_{16}$	Pd	Ag	
	Hf	Ta	$W(CO)_6$	$Re_2(CO)_{10}$	$Os(CO)_5$ $Os_3(CO)_{12}$	$Ir_2(CO)_8$ $Ir_4(CO)_{12}$	Pt	Au	

Fig. 9.7. Carbonili binari. Elementele hașurate formează doar carbonili anionici complecși sau compuși cu alți liganzi și doar cu o singură legătură M—CO.

9.2.1. SINTEZA METAL-CARBONILILOR SIMPLI

Se realizează prin două metode [9, 10]:

— *reacția directă a metalului cu oxidul de carbon.* Această metodă are aplicații limitate:

$$\text{metal} + \text{monoxid de carbon} \rightarrow \text{metal carbonil}$$
$$Ni + 4CO = Ni(CO)_4$$
$$Fe + 5CO = Fe(CO)_5$$

Metalul trebuie adus în formă pulverulentă pentru a se atinge o viteză de reacție mare. La prepararea $Ni(CO)_4$ ca și a $Co_2(CO)_8$, $Mo(CO)_6$ și $W(CO)_6$ se lucrează la presiune atmosferică;

— *carbonilarea reductivă* folosește un compus al metalului și un agent reducător și, desigur, un curent de CO.

Agentul reducător este prezentat de un metal, un compus organometalic, hidrogen sau chiar monoxidul de carbon. Compusul supus sintezei este un oxid, o sulfură sau mai frecvent o halogenură, și se lucrează de cele mai multe ori sub presiune și temperatură ridicată. De exemplu:

$$Re_2O_7 + 17CO \rightarrow Re_2(CO)_{10} + 7CO_2$$
$$WCl_6 + 3Fe(CO)_5 \rightarrow W(CO)_6 + 3FeCl_2 + 9CO$$
$$CrCl_3 + Al + 6CO \rightarrow Cr(CO)_5 + AlCl_3$$
$$2MnI_2 + 2Zn(C_2H_5)_2 + 10CO \rightarrow Mn(CO)_{10} + 2ZnI_2 + 2C_4H_{10}$$
$$2CoCO_3 + 2H_2 + 8CO \rightarrow Co_2(CO)_8 + 2H_2O + 2CO_2$$
$$VCl_3 + 4Na + 6CO \xrightarrow[160°C,\ 200\ atm]{} [Na(diglyme)_2][V(CO)_6] + 3NaCl$$
$$[Na(diglyme)_2][V(CO)_6] \xrightarrow{HCl,\ EtO} V(CO)_6$$
$$2CO(H_2O)_4(OAc)_2 + 8Ac_2O + 8CO(160\ atm) + 2H_2(40\ atm) \rightarrow$$
$$\rightarrow Co_2(CO)_8 + 20AcOH$$

După această metodă se prepară majoritatea metal carbonililor simpli.

Sinteza anionilor de metal carbonili urmează trei căi mai importante:

— reacția unui metal carbonil cu o bază (o amină sau OH^-):

$$Fe(CO)_5 \rightarrow \begin{cases} \xrightarrow{Na} Na_2[Fe(CO)_4] \\ \xrightarrow{NH_3/H_2O} (Et_4N)[HFe(CO)_4] \\ \xrightarrow{Et_4NI,\ Et_3N/H_2O} (Et_3NH)[HFe_3(CO)_{11}] \end{cases}$$

— reacția cu un metal alcalin

$$2Na + Co_2(CO)_8 \xrightarrow{THF} 2Na[Co(CO)_4]$$

$$[\pi{-}C_5H_5Mo(CO)_3]_2 + 2Na \longrightarrow Na[(C_5H_5)Mo(CO)_3]$$

— substituirea CO cu un anion:

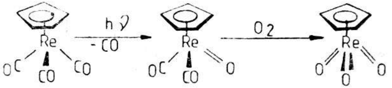
$$Mo(CO)_6 + NaC_5H_5 \longrightarrow Na(C_5H_5)Mo(CO)_3 + 3CO.$$

S-au prezentat două metode pentru prepararea aceluiași compus, ultima fiind mai avantajoasă. De multe ori natura produsului obținut depinde determinant de condițiile de reacție. Înlocuirea CO printr-un metalcarbonil poate fi efectuată cu doi electroni, cu un electron și un atom de hidrogen, sau cu doi atomi de hidrogen, produsul de reacție fiind diferit, după cum rezultă din seria izoelectronică a carbonililor de fer:

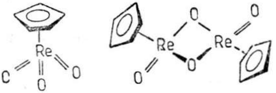
$Fe(CO)_5$	$Fe_2(CO)_9$	$Fe_3(CO)_{12}$
$[Fe(CO)_4]^{2-}$	$[Fe_2(CO)_8]^{2-}$	$[Fe_3(CO)_{11}]^{2-}$
$[Fe(CO)_4H]^-$	$[Fe_2(CO)_8H]^-$	$[Fe_3(CO)_{11}H]^-$
$[Fe(CO)_4H_2]$	$[Fe_2(CO)_8H_2]$	$[Fe_3(CO)_{11}H_2]$.

De asemenea, înlocuirea completă a CO se poate efectua prin oxidarea carbonililor. În 1984, s-a reușit acest proces pentru carbonilii de reniu.

Plecînd de la $\pi C_5H_5Re(CO)_3$ cu reniul I configurație d^1, sub influența luminii a căldurii și a oxigenului se îndepărtează oxidul de carbon și se obține un compus galben lămîie, cristalin, stabil în aer, în care reniul are configurația d^0 și starea de oxidare +7:



Prin dezoxidare parțială cu trimetilfosfină se formează un dimer care, în stare solidă și la aer, se transformă iarăși în monomer $\pi \cdot C_5H_5Re(O)_3$.



Cationii metal-carbonililor nu sînt atît de numeroși ca anionii, poate din cauza particularităților legăturii metal-carbon. O metodă de preparare a cationilor este reacția de disproporționare:

$$Co_2(CO)_8 + 2PPh_3 \longrightarrow [Ph_3PCo(CO)_3]^+[Co(CO)_4]^- + CO$$

În tabelul 9.2 se prezintă unele proprietăți ale principalilor metal carbonili simpli.

Tabelul 9.2

Principalii metal-carbonili simpli și proprietățile lor

Compus	Culoare	Punct de topire [°C]	Simetrie moleculară	(IR) pt. CO [cm^{-1}]	Proprietăți
$V(CO)_6$	Negru verde	70 (d)	O_h	1 976	Paramagnetic la $1e^-$
$Cr(CO)_6$	Alb	130 (d)	O_h	2 000	Sublimează: Cr—C=192 pm= =32 20 cm^{-1}
$Mo(CO)_6$	Alb	—	O_h	2 004	Sublimează: Mo—C=206 pm= =32 150 cm^{-1}
$W(CO)_6$	Alb	—	O_h	1 998	Sublimează: W—C=207 pm= =32 200 cm^{-1}
$Mn_2(CO)_{10}$	Galben auriu	154	D_{4d}	2 044 (top) 2 013 (solid) 1 983 (top)	Mn—Mn=293 pm ΔG_f^o=—400,9 kcal
$Tc_2(CO)_{10}$	Alb	160	D_{4d}	2 065 (t) 2 017 (s) 1 984 (t)	
$Re_2(CO)_{10}$	Alb	177		2 070 (t) 2 014 (s) 1 976 (t)	
$Fe(CO)_5$	Incolor	—20	D_{3h}	2 034 (s) 2 013 (s, g)	Fierbe la 103°; Fe—C$_{axial}$=181 pm Fe—C$_{ecuator}$=183,3 pm ΔG_f^o=—182,6 kcal
$Ru(CO)_5$	Incolor	—22	D_{3h}	2 035 (s) 1 999 (s, g)	Instabil, catalizat de lumină, se descompune în $Ru_3(CO)_{12}$
$Os(CO)_5$	Incolor	—15	D_{3h}	2 034 (s) 1 991 (s, g)	Foarte instabil, formînd $Os_3(CO)_{12}$
$Fe_2(CO)_9$	Galben auriu	d	D_{3h}	2 082 (t) 2 019 (s) 1 829 (s)	Fe—Fe=246 pm cu punți de CO

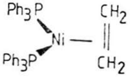
9.2.2. STRUCTURA METAL-CARBONILILOR

În afara structurilor prezentate deja, amintim existența clusterilor la carbonilii polinucleari cum sînt $Os_3(CO)_{12}$ sau $Fe_3(CO)_{12}$, sau $Rh_6(CO)_{16}$ prezentați în figura 9.8, iar în figura 9.9 se prezintă diagrama orbitalilor moleculari pentru $Cr(CO)_6$ valabilă și pentru seria izoelectronică: $V(CO)_6$, $Mn(CO)_6$, $Mo(Co)_6$, $W(CO)_6$ [11]. Modelul propus a fost verificat prin mai multe metode de cercetare a structurii și concordă deplin cu frecvențele găsite în spectre ca și cu constantele de forță pentru toată seria izoelectronică mențională.

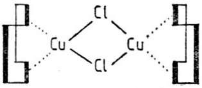
9.3. COMPUȘI ELEMENT-ORGANICI CU CARBON DONOR π

A doua mare clasă de complecși element-organici o constituie aceea în care legătura metal carbon este de tip π. Acești complecși au o foarte mare importanță în cataliză, în reacțiile de hidrogenare, polimerizare, hidroformilare și ciclizare. În tabelul 9.3 se prezintă principalii liganzi π, modul în care se efectuează coordinarea la metal și exemple de complecși. Urmărind tabelul 9.3 constatăm următoarele:

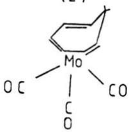
— Olefinele sînt capabile să doneze un număr diferit de electroni π pentru a forma legătura cu metalul 2, 4, 6 sau 8 electroni π:



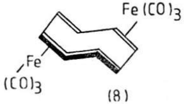
(2)



(4)

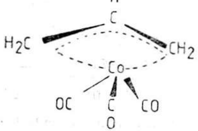


(6)



(8)

— Gruparea allil poate fi legată de metal prin electronii π, donînd patru electroni



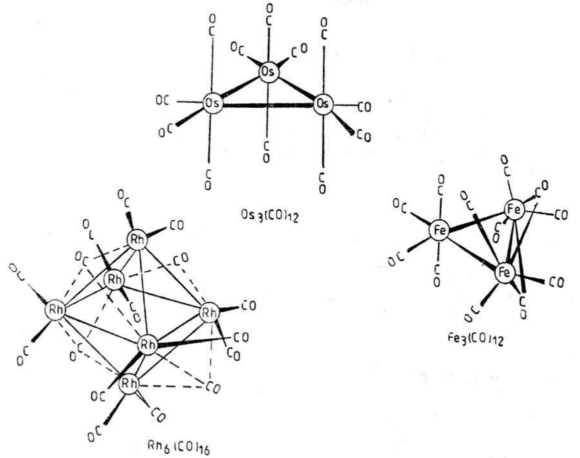


Fig. 9.8. Carbonili polinucleari.

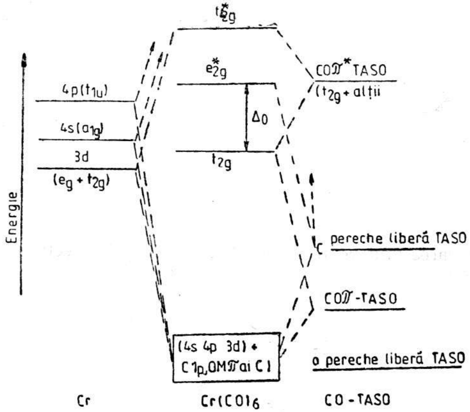
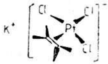
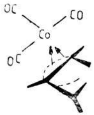
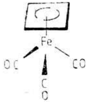
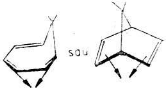
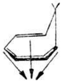
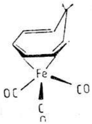
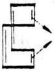
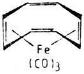
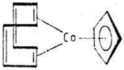
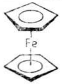
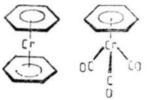
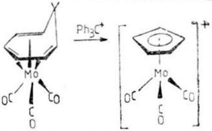
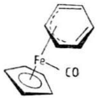


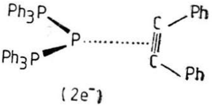
Fig. 9.9. Diagrama orbitalilor moleculari pentru $Cr(CO)_6$.

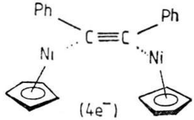
Principalii liganzi, modul în care se face coordinarea și exemple de compuși

Nr. crt.	Ligand	Perechi donoare	Modul de coordinare	Exemple
1	π-C_2H_4 etenă	1		
2	π-C_3H_3 allil	2		
3	π-C_4H_4 ciclobutadienă	2		
4	π-C_7H_8 cicloheptatrienă	2 sau 3	 	 
5	π-C_8H_8 ciclooctatetraena	2	 	 

Nr. crt.	Ligand	Perechi donoare	Modul de coordinare	Exemple
6	π-C_5H_5 ciclopentadienă	3		
7	π-C_6H_6 benzen	3		
8	π-C_8H_8 ciclooctatetraena	3		
9	$[\pi$-$C_7H_7]^+$ tropiliu	4		

— Acetilenele pot dona o singură pereche sau mai multe perechi de electroni:





— Gruparea cilopentadienil-πC_5H_5 este considerată ligand care donează trei perechi de electroni, la fel ca și benzenul. Tot trei perechi donează și ionul de tropiliu (cicloheptatrienil) sau cicloheptatriena care se stabilizează prin legătura cu metalul (precizăm că aceste specii organice nu pot fi izolate în absența metalului complexant).

Liganzii ce conțin duble sau triple legături în catene liniare preferă aproape în exclusivitate metale în stare inferioară de oxidare de la -1 la $+2$, în special cele din grupele VI B, VII B, VIII B.

Explicația acestei preferințe ar putea fi aceea că ligandul donează electroni π spre un orbital metalic σ direcționat direct spre centrul sistemului π al ligandului [12, 13], (fig. 9.10, *a*) în timp ce metalul returnează densitatea electronică într-un orbital π^* al ligandului (fig. 9.10, *b*).

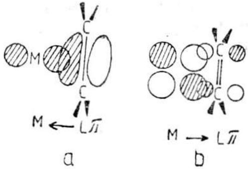


Fig. 9.10. Compuși cu liganzi π pentru un complex plan-pătrat (în text).

Pentru un complex plan-pătrat bine cunoscut — sarea lui *Zeise* $K[PtCl_3C_2H_4]$ — redăm în figura 9.11 diagrama energetică a orbitalilor moleculari în interpretarea modelului deja menționat.

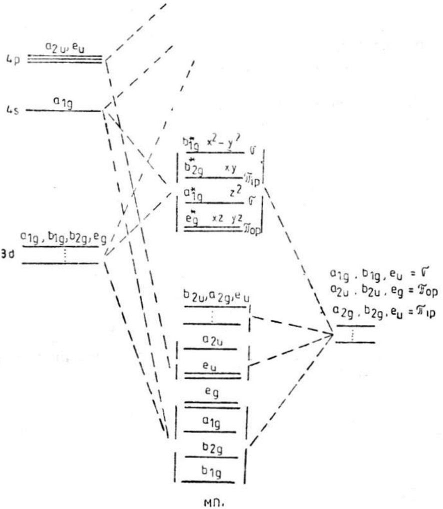
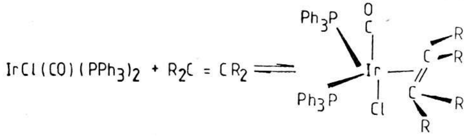


Fig. 9.11. Diagrama energetică a orbitalilor moleculari pentru sarea lui *Zeise*.

9.3.1. COMPUȘI CU OLEFINE

Se prepară preferențial prin trei metode:

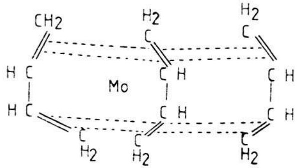
1) Reacția directă pe care o dau unii complecși nesaturați ai metalelor cu olefinele. Un exemplu îl constituie compușii *Vaska* [14] [trans-carbonilcloro-bis trifenil fosfino iridium $IrCl(CO)(PPh_3)_2$] în reacție cu diferite olefine, pentru care au fost determinate următoarele constante de echilibru:



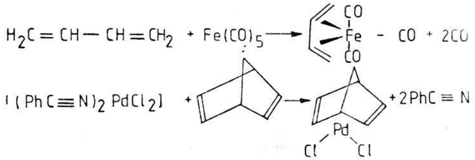
Olefina:	K
$H_2C=CH_2$	1
$(NC)HC=CH(CN)$	1 500
$(NC)_2C=C(CN)_2$	140 000

Faptul că tetracianoetena formează cei mai stabili complecși se poate explica prin proprietățile olefinei de a fi un bun acid π. De aici se poate presupune că fluxul de electroni de la iridiu spre olefină este factorul de stabilitate.

Atomii de molibden sau wolfram pot reacționa și ei direct cu olefinele — în special cu dienele — spre a forma compuși π, în care 12 atomi de carbon sînt echidistanți față de atomul de metal [15]:



2) Deplasarea unui ligand mai slab legat, cum ar fi o grupare CO dintr-un carbonil sau un benzonitril (foarte ușor de deplasat):



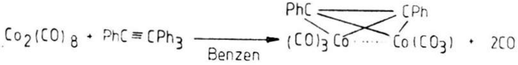
3) Adiții reductive se folosesc în particular pentru metalele platinice, metalul trecînd din starea superioară de oxidare la metal zerovalent:

$$(Ph_3P)_2PtCl_2+N_2H_4\cdot H_2O+EtOH+C_2H_4 \rightarrow (Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)$$

9.3.2. COMPUȘI CU ACETILENE

Metodele de sinteză caracteristice compușilor cu olefinele se aplică și compușilor acetilenelor la care se mai pot adăuga două și anume:

1) monoacetilenele pot funcționa ca donori de patru electroni:



2) Acetilenele ce au substituenți voluminoși sau care pot interacționa și ei cu metalul formează compuși instabili de mare varietate:

$$trans - PtClMeQ_2+RC{=}CR'+AgPF_6$$

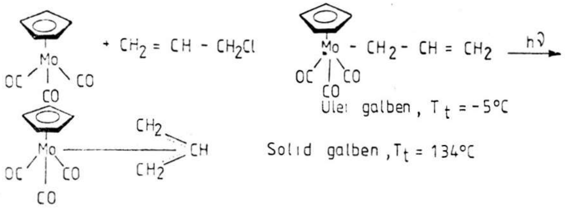
$$\xrightarrow{} \begin{cases} \xrightarrow[R'=Me,\ Ph]{CH_3OH} [PtMeQ_2(RC\,CR')]^{+} \quad [PF_6]^{-} \\ \xrightarrow[R'=H]{CH_3OH} \left[Me{-}\overset{\overset{\Large Q}{|}}{\underset{\underset{\Large Q}{|}}{Pt}} : C\begin{smallmatrix} OMe \\ OM \end{smallmatrix} \right]^{+} \quad [PF_6]^{-} \end{cases}$$

unde $Q=PMe_2Ph$; $R=Me, Et, Ph$

În alte cazuri se observă polimerizarea acetilenei.

9.3.3. COMPUȘI ALLIL

Anionii carbonililor metalici pot reacționa cu clorura de allil pentru a forma diferiți derivați de allil:

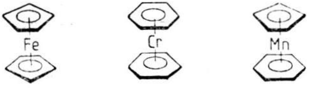


9.3.4. COMPUȘI CU DONORI π CICLICI METALOCENI. METALOBISARENE

Cei mai importanți complecși element-organici din această clasă sînt cei formați cu ciclopentadiena (care posedă cinci electroni în sistem π) și benzenul (cu 6 electroni π) scriși după noua nomenclatură IUPAC, π-C_5H_5 și π-C_6H_6.

Există trei tipuri de astfel de compuși:

1) $(\pi—R)_2M$ — complecșii simetrici „sandwich“ reprezentați prin ferocen, dibenzencrom și manganobenzocen (cu un ciclu de benzen și unul de ciclopentadienil):

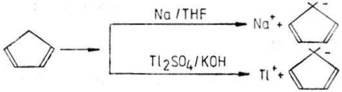


Ferocen Dibenzencrom Manganobenzocen

Prepararea compușilor simetrici de pentadienil, a *metalocenilor* cum se mai numesc, presupune o sursă de molecule de pentadienă și aceasta este obținută cel mai comod prin cracarea termică a diciclopentadienei [16]:



Smulgerea unui proton H^+ de la o dienă se poate realiza prin mai multe căi, de exemplu:



Sărurile de ciclopentadienură nu sînt stabile și hidrolizează repede, de aceea nu se izolează, dar se folosesc într-o reacție directă cu o sare anhidră a unui metal obținînd metalocenul dorit [17]:

$$2NaC_5H_5+CoCl_2 \rightarrow (\pi\text{-}C_5H_5)_2Co+2NaCl.$$

Izolat se pot utiliza și cristalohidrați în loc de săruri andidre:

$8KOH + 2$  $+ FeCl_2\ 4H_2O — (\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe + 2KCl + 6KOH \cdot H_2O$

În tabelul 9.4 sînt prezentați cei mai comuni metaloceni și unele din proprietățile lor.

Tabelul 9.4

Metaloceni comuni și proprietățile lor

Compus	Culoare	Punct topire [°C]	Observații
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti$	Verde închis	>200	Există ca $[(C_5H_5)(C_5C_4)TiH]_2$
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$	Roșu purpuriu	167	Există ca $[(C_5H_5)(C_5H_4)TiH]_2$ $\mu=3{,}84\ M_{B-P}$
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$	Roșu închis	173	Foarte sensibil la aer $\mu=3{,}20\ M_{B-P}$
$[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Mo]_x$ $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2W]_x$	Solid roșu brun Solid roșu		Diamagnetic
$(\pi C_5H_5)_2Mn$	Brun închis	173	Sensibil la aer; hidrolizează cu scindare caracteristică; $\mu=5{,}86\ M_{B-P}$
$(\pi C_5H_5)_2Fe$	Portocaliu	173	Stabil la aer; poate fi oxidat chimic la un solid albastru-verde
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co$	Purpuriu negru	174	Sensibil la aer; se oxidează la $[(C_2H_5)_2Co]^+$ stabil; galben; $\mu=1{,}73\ M_{B-P}$
$(\pi C_5H_5)_2Ni$	Verde închis	173	Se oxidează în aer pentru a forma $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni]^+$ destul de nestabil, de culoare galben portocaliu; $\mu=2{,}86\ M_{B-P}$

Sinteza dibenzencromului, reprezentantul de bază a metalobisarenelor, și a moleculelor similare (tabelul 9.5) prezintă unele probleme diferite, deoarece sînt complecși cu liganzi neutri și cu metalul zerovalent (sau rareori +1), deci metalul trebuie redus și adus concomitent într-o formă activă în contact cu ligandul. Pentru prepararea dibenzencromului s-a folosit inițial reducerea cu aluminiu [18] în prezența $AlCl_3$. Compusul format este apoi redus cu ditionit în mediu alcalin:

$$3CrCl_2+2Al+AlCl_3+6C_6H_6 \rightarrow 3[(\pi C_6H_6)_2Cr][AlCl_4]$$

$$2[(\pi\text{-}C_6H_6)_2Cr]^+ + S_2O_4^{2-} + 4OH^- \rightarrow (\pi C_6H_6)_2Cr + 2SO_3^{2-} + 2H_2O.$$

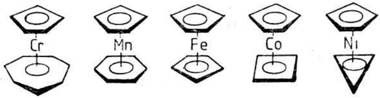
Tabelul 9.5

Proprietățile unor compuși ai metalelor cu π-bisarene

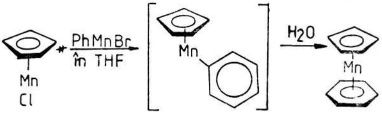
Compus	Culoare	Punct topire [°C]	Observație
$(\pi\text{-}C_6H_6)_2V$	Negru	227	În aer se oxidează repede formînd un cation roșu-brun $[(C_6H_6)_2V]^+$
$(C_6H_5F)_2V$	Roșu		Sublimează; sensibil la aer
$(C_6H_6)_2Cr$	Brun-negru	284	Se oxidează ușor formînd cationi galben $[(C_6H_6)_2Cr]^+$
$(C_6H_5Cl)_2Cr$	Verde-oliv	89—90	Sublimează; sensibil la aer
$(C_6H_5F)_2Cr$	Galben	96—98	Sublimează; sensibil la aer
$[1,4\text{-}C_6H_4(CF_3)_2]_2Cr$	Chihlimbariu	150—152	Stabil la aer pînă la 266°C
$(C_6H_6)_2Mo$	Verde	115	Foarte sensibil la aer
$(C_6H_6)_2W$	Galben verde	160	Mai puțin sensibil la aer față de analogul său cu molibden
$C_6(CH_3)_6Mn^+$	Roz-alb	—	Diamagnetic
$C_6(CH_3)_6Fe^{2+}$	Portocaliu	—	Poate fi redus cu ditionit într-un complex violet de Fe (I) și într-un complex negru, paramagnetic ($2e^-$) de Fe (O) extrem de sensibil la aer
$C_6(CH_3)_6Co^+$	Galben	—	Paramagnetic ($2e^-$)

Ulterior metalobis-arenele au fost sintetizate prin sincondensarea atomilor de metal în stare de vapori cu benzenul sau derivații săi, deoarece reducerea cu aluminiu nu permite folosirea derivaților de arene ce conțin halogeni sau substituenți bazici.

Au fost sintetizați un număr însemnat de compuși „sandwich" micști [19]. Dintre aceștia prezentăm seria isoelectronică următoare



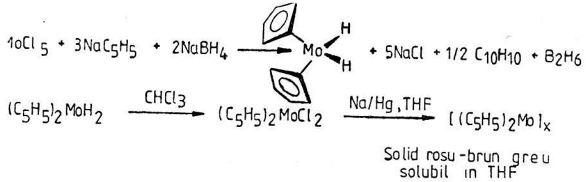
De exemplu $(\pi\text{-}C_5H_5)(\pi\text{-}C_6H_6)Mn$ se prepară din $(\pi\text{-}C_5H_5)MnCl$ și PhMnBr în THF. Se formează probabil un intermediar σ-fenil care este hidrolizat apoi în complex cu benzen:

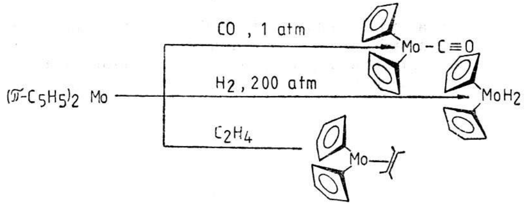


2) A doua grupă o constituie metalocenii angulari — $(\pi\text{-}C_5H_5)_2ML_x$, ce conțin și alți liganzi ca H, R, halogenură X, olefine sau NO:



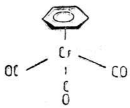
Prepararea metalocenilor angulari este mai greu de sistematizat, dar se pot considera drept tipice sintezele complecșilor de Cr, Mo, W, cei mai reprezentativi compuși de acest tip. În acest scop prezentăm în continuare prepararea molibdenocenului angular și unele reacții ale acestuia [20]:

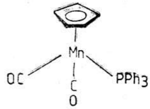




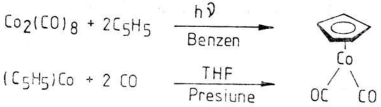
Cu excepția ferocenului și a metalo-bis-arenelor ce conțin substituenți puternic electronegativi, ceilalți metaloceni și metalobis-arene sînt instabili la oxidare.

3) A treia grupă o constituie complecșii ce conțin doar un singur ciclu ca ligand donor π și alți liganzi de tip $(\pi\text{-R})ML_x$:



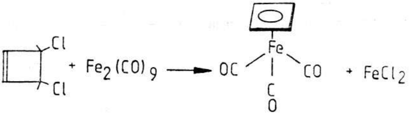


Prepararea acestor compuși se realizează bine din metaloceni și CO la presiune, în THF, sau, fotochimic, din carbonili în benzen ca solvent:

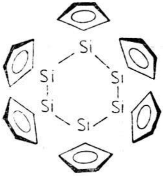


O metodă mult mai interesantă, prin spectrul ei larg de aplicații, o constituie formarea unui intermediar dintre un metalocarbonil și un ligand slab ca acetonitrilul sau diglyme. Legătura cu metalul a acestor liganzi este ușor de înlocuit, fiind slabă, de tip $\pi(dp)$. După izolarea compusului intermediar, acesta se tratează cu arena respectivă sau cu metalcarbonilul, se refluxează în diglyme de conține arena [21].

Astfel, molecule organice ce nu se pot izola din cauza instabilității lor se pot obține sub formă de complecși metalici. Un exemplu îl constituie sinteza carbonilului de fer cu ciclobutadiena, un compus solid galben pal:

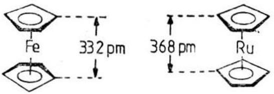


De asemenea, amintim realizarea în 1983 a sintezei unui ciclu de șase atomi de siliciu stabilizat cu ciclopentadienă. Compusul respectiv, denumit *silarotan* are o structură foarte frumoasă. Înlănțuirea în ciclu a atomilor de siliciu nu a putut fi realizată decît pe această cale.



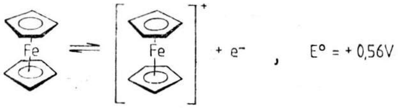
Pentru a elucida unele probleme de structură și legătură chimică în metaloceni, este suficient să ne oprim asupra unor compuși reprezentativi cum sînt ferocenul, dibenzencromul, hidrura de bis (ciclopentadienil) reniu și bis-ciclooctatetraena uraniu.

Ferocenul solid posedă cele două cicluri de pentadienă inversate unul față de celălalt, cu simetria D_{5d}, în timp ce în rutenocen și osmocen ciclurile sînt eclipsate, simetrice D_{5h}:



Rotația dispare însă în măsura însemnată cînd ferocenul este dizolvat, ceea ce lasă să presupunem că aceste aranjamente se datoresc forțelor cristaline, cu atît mai mult cu cît bariera de rotație a ciclurilor ferocenului, măsurată în fază de gaz, este foarte slabă $\sim$4 kJ.

Ferocenul poate ceda un electron trecînd în ion fereceniu albastru-verde



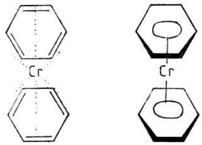
Portocaliu Albastru verde

Ceilalți metaloceni pot fi oxidați încă mai ușor.

Ferocenul servește ca prototip pentru legătura metal ligand. În figura 9.12 se prezintă diagrama calitativă a orbitalilor moleculari mai recent calculată [16]. Orbitalii metalului d_{xz} și d_{yz} de simetrie e_{1g} interacționează mai puternic cu orbitații TASO ai ciclopentadienilului, decît o fac orbitalii metalici $s(a_{1g})p_x$ și $p_y(e_{1u})$ sau $p_z(a_{2u})$ din considerente de simetrie.

Setul de orbitali a^{n}_{1g} și e_{2g} au primar caracter de d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$, d_{xy}. Bazat pe acest calcul, faptul că ferocenul este cel mai stabil dintre metaloceni, apare lipsit de surpriză. Molecula are 18 electroni de valență — 6 de la fiecare C_5H_5 și 6 de la Fe^{2+} — iar aceste 9 perechi de electroni sînt judicios distribuite în orbitali moleculari de legătură și de antilegătură. Spre comparație amintim că cobaltocenul are 19 electroni, nichelocenul are 20 electroni și aceștia populează și orbitalii e^{*}_{1g}. Din această cauză ei pot fi ușor oxidați. Vanadocenul are 15 electroni, cromocenul 16 electroni de valență și sînt deci deficienți în electroni, din care cauză tendința de a adiționa liganzi, deci de a reacționa, este mare.

Structura dibenzencromului. Deși la început se părea că ar fi un compus al unei triene (a) studii mai recente aduc argumente convingătoare în favoarea unui compus al benzenului (b) de simetrie D_{6h} [17].



a *b*

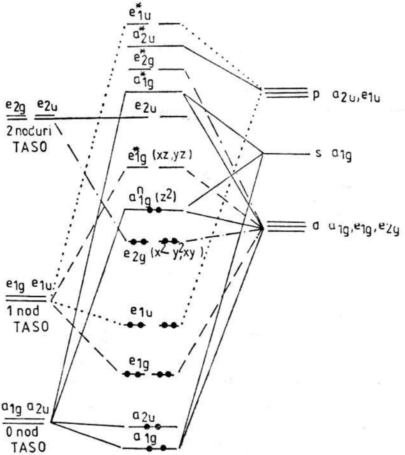


Fig. 9.12. Diagrama orbitalilor moleculari pentru ferocen.

În figura 9.13 se prezintă diagrama orbitalilor moleculari pentru dibenzencrom. Una dintre cele mai importante diferențe dintre ferocen și dibenzencrom este comportarea la oxidare. Ferul din ferocen are starea de oxidare +2 și poate fi oxidat chimic sau electrochimic la $(\pi C_5H_5)_2Fe^{III}$ dar în mod obișnuit, în aer, este stabil atît ca solid ca și în soluție.

Dibenzencromul și alte bis-arene de Cr, Mo sau W posedă metalul în starea de oxidare zero și se vor oxida foarte ușor în aer, pentru a

forma specii paramagnetice. **Explicația rezidă în sarcina nucleară efectivă** Z^* mai mare la Fe(II) față de Cr(O).

Prepararea unui metalocen al reniului s-a efectuat din [22] $ReCl_5$ și NaC_5H_5 în THF. Compusul galben, stabil în aer, obținut a fost formulat $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Re$ și pe această bază, fiind izostructural cu ferocenul, trebuia

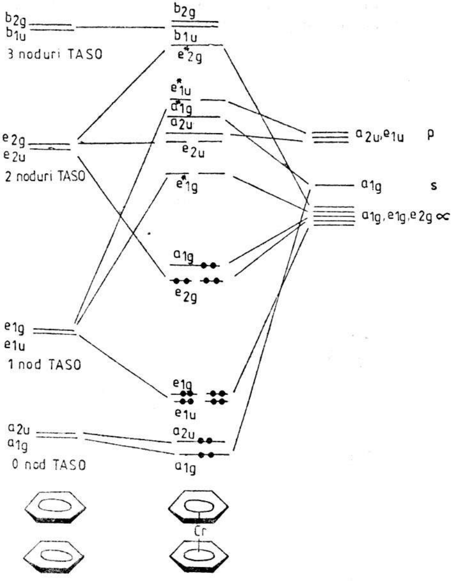
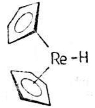


Fig. 9.13. Diagrama orbitalilor moleculari pentru dibenzencrom.

să fie paramagnetic deoarece ar fi avut un singur electron în a^n_{1g}. Dar determinările experimentale au arătat un diamagnetism clar. Ulterior studii de RMN au demonstrat existența unui hidrogen în moleculă. Produsul galben este deci o hidrură și această formulare confirmă și stabilitatea celor 18 electroni (cîte 6 de la cei doi C_5H_5, doi de la H și 4 de la Re^{3+}).



Compusul bis(ciclooctatetraena) uraniu $(\pi\text{-}C_8H_8)_2U$ se poate prepara din ionul ciclooctatetraenil $C_8H_8^{2-}$ cu UCl_4 în THF, la 0°C sau direct prin reacția uraniului metalic cu ciclooctatetraena [22]. Cristalele verzi obținute sînt piroforice (ard) în aer, dar sînt stabile în apă. Studiile cu raze X au demonstrat o structură „sandwich" cu metalul echidistant față de cele două cicluri și distanțe egale între atomii de carbon din cicluri, de 139,2 pm, simetria moleculei D_{8h}.

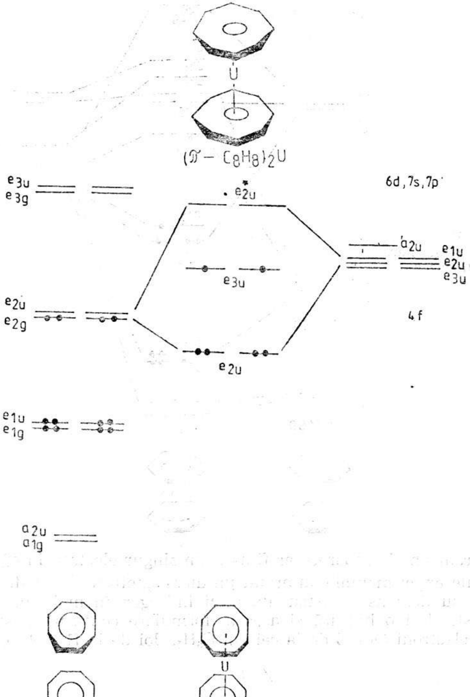


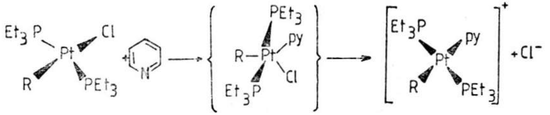
Fig. 9.14. Diagramă de orbitali moleculari pentru bis (ciclooctatetraena) uraniu $(\pi\text{-}C_8H_8)_2U$.

În figura 9.14 este schiţată o diagramă de orbitali moleculari. Din această schemă se prezice că molecula trebuie să fie paramagnetică, ceea ce se confirmă experimental (valoarea găsită este de 2,43 Magnetoni Bohr-Procopiu).

9.4. REACŢII ALE COMPUŞILOR ELEMENT-ORGANICI

Se cunosc numeroase reacţii la care participă compuşii element-organici, intens studiate în ultimul timp, atît din punct de vedere termodinamic cît şi cinetic sau structural. O clasificare a acestor reacţii întîmpină dificultăţi, fiecare clasă de compuşi putînd participa la mai multe tipuri de reacţie. Menţinînd tipurile de reacţii studiate pînă în prezent în celelalte capitole, se pot trece în revistă cele mai importante transformări, reţinînd din nou regula celor 16 şi 18 electroni ca fiind caracteristică compuşilor în discuţie.

Se constată că formarea unor intermediari ce conţin 16 sau 18 e^- reprezintă prima etapă de reacţie a tuturor compuşilor organici ai metalelor tranziţionale. Astfel în reacţia unui alchil al platinei cu piridina



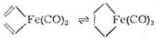
compusul reactant al platinei are 16 electroni, intermediarul format 18 electroni, iar produsul de reacţie 16 electroni.

Extinzînd aceste constatări experimentale [23], s-a propus o schemă de cinci reacţii elementare, reversibile, pe care le pot da compuşii element organici (tabelul 9.6). Primele două tipuri sînt reacţii acid-bază *Lewis* ce pot interveni la specii cu 16 electroni (acid *Lewis*) sau 18 electroni (baze *Lewis*). Următoarele trei tipuri de reacţii sînt: eliminarea reductivă, inserţia şi cuplarea oxidativă şi, desigur, reacţiile lor reciproce, dacă echilibrele sînt privite de la dreapta spre stînga. Toate aceste reacţii sînt posibile doar la specii avînd 18 electroni, deoarece desfăşurarea lor spre dreapta presupune pierderea a doi electroni.

De remarcat că schema propusă de T o l m a n este verificată pentru compuşii elementelor tranziţionale. Dacă se includ în discuţie şi compuşii elementelor din grupele principale, atunci trebuie adoptată o altă clasificare [24]. Figurile 9.1 şi 9.2, ce conţin transformări ale compuşilor de fer şi staniu, ilustrează această clasificare şi se disting următoarele reacţii mai importante.

Tabelul 9.6

Exemple de reacții elementare reversibile date de compușii element-organici

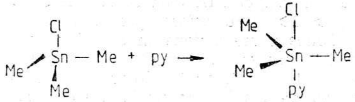
Reacția	Δ NEV	Δ NO	Δ NC	Exemple	Reversul reacției	Δ NEF	Δ NO	Δ NC
Disociere acid-*Lewis*	0 0	−2 0	−1 −1	$HCo(CO)_4 \rightleftharpoons H^+ + [Co(CO)_4]^-$ $cp_2WH_2 \cdot BF_3 \rightleftharpoons BF_3 + cp_2WH_2$	Asociere acid-*Lewis*	0 0	+2 0	+1 +1
Disociere bază-*Lewis*	−2	0	−1	$Pt(PPh_3)_4 \rightleftharpoons PPh_3 + Pt(Ph_3)_2$	Asociere bază-*Lewis*	+2	0	+1
Eliminare reductivă	−2	−2	−2	$H_2IrCl(CO)L_2 \rightleftharpoons H_2IrCl(CO)L_2$	Adiție oxidativă	+2	+2	+2
Inserție	−2	0	−1	$MeMn(CO)_5 \rightleftharpoons Me{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\parallel}}{C}{-}Mn(CO)_4$	Desinserție	+2	0	+1
Cuplare oxidativă	+2	+2	0		Decuplare reductivă	+2	−2	0

NEV = numărul electronilor de valență;

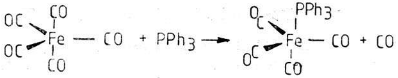
NO = numărul de oxidare;

NC = numărul de coordinație

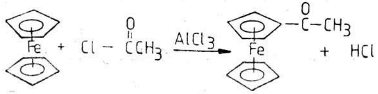
— *reacții acid-bază Lewis*



— *reacții de substituție a liganzilor*



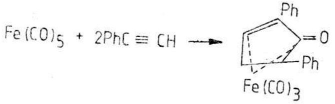
— *atac electrofil la liganzii coordinați*



— *adiții 1, 2 la dubla legătură*

$$Me_3SnH + H_2C{=}CHPh \rightarrow Me_3Sn{-}CH_2CH_2Ph$$

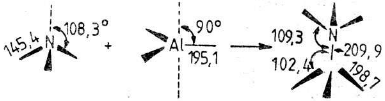
— *adiție cuplată cu inserția* CO



— *redistribuirea liganzilor*

$$SnMe_4 + SnCl_4 \rightleftharpoons Me_3SnCl + MeSnCl_3$$

Reacții acid-bază Lewis. Compușii elementelor din grupele IA, IIA și IIIA (în special ale aluminiului) prezintă o mare tendință de a se autoasocia spre a-și reduce deficitul de electroni la metal. Există frecvent dimeri, trimeri sau tetrameri ai acestor compuși cum ar fi *n*-butil litiu care este un tetramer. Reacțiile trialchil-aluminiului cu baze *Lewis* (trialchilamine) sînt tipice, conducînd la compuși izolabili:



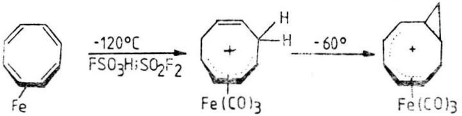
Căldurile de disociere ale compuşilor Me_3N-MMe_3 cei mai stabili complecşi ai metalelor grupei IIIA cînd M este B<Al>Ga>In>Tl sînt în ordine de 18<30>21>20>disociază apreciabil.

Tăria bazei *Lewis* poate acţiona în sensul că o legătură realizată cu o bază *Lewis* mai slabă se va rupe şi va fi înlocuită cu o bază *Lewis* mai tare, deci astfel de reacţii au loc frecvent. În acest sens se cunosc mulţi compuşi cu amine sau fosfine terţiare, eteri sau sulfuri. Faţă de trimetilaluminiu, tăria donoare a bazelor descreşte de la trimetilamină la dimetiltelur:

$$Me_3N > Me_3P > Me_2O > Me_2S > Me_2Se > Me_2Te$$

Reacţii acid-bază Brönsted se întîlnesc la compuşii în care metalul este în starea de oxidare —1 şi care pot fi consideraţi baze ca $[Co(CO)_4]^-$. Aceştia reacţionează acceptînd protonul, formînd $HCo(CO)_4$ şi similar $HMn(CO)_5$, $H_2Fe(CO)_4$. Constantele de aciditate *Brönsted* cresc în seriile tranziţionale. Dacă $HCo(CO)_4$ este un acid tare, $H_2Fe(CO)_4$ are tăria aproximativ egală cu a acidului acetic.

Protonarea liganzilor se poate realiza cu acizi foarte tari, dar compuşii protonaţi suferă adeseori rearanjări ale liganzilor.



Reacţii de substituţie. Reacţii de deplasare de diferite tipuri sînt suportate de anioni şi ele se utilizează frecvent pentru sinteza compuşilor cu legătură metal-carbon:

$$CH_3\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}—Cl + [Fe(CO)_2(C_5H_5)]^- \rightarrow Cl^- + CH_3—\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}—Fe(CO)_2(C_5H_5)$$

Tabelul 9.7

Nucleofilicităţi relative ale cîtorva anioni ai metal-carbonililor

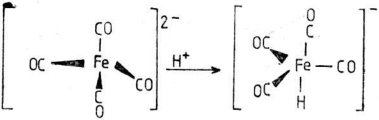
Anion	Nucleofilicitatea relativă
$[(\pi\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2]^-$	70 000 000
$[(\pi\text{-}C_5H_5)Ru(CO)_2]^-$	7 500 000
$[(\pi\text{-}C_5H_5)Ni(CO)]^-$	5 500 000
$[Re(CO)_5]^-$	25 000
$[(\pi\text{-}C_5H_5)W(CO)_3]^-$	500
$[Mn(CO)_5]^-$	77
$[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3]^-$	67
$[(\pi\text{-}C_5H_5)Cr(CO)_3]^-$	4
$[Co(CO)_4]^-$	1

În reacțiile cu halogenuri de alchil au fost determinate constantele de viteză pentru unii carbonili și pe această bază se propune o ordine a nucleofilicității relative (tabelul 9.7) și de aici unele considerații generale:

1) bazicitatea metalelor și nucleofilicitatea cresc în fiecare grupă B cu creșterea numărului atomic Z (excepție făcînd metalele din subgrupa ferului), deci contrar ca în grupele A;

2) oxidul de carbon este unul dintre cei mai puternici liganzi acceptori π din cîți se cunosc. Deplasarea CO se poate realiza de către liganzi acceptori π mai slabi ca PPh_3 sau C_5H_5 și anume, cu atît mai repede, cu cît nucleofilicitatea relativă a metalului crește;

3) compușii metal-organici bazici suferă frecvent modificări geometrice prin acceptare de protoni, spre deosebire de bazele elementelor din grupele A



4) anioni din grupele A ca Ph_3M^-, unde M este Sn sau Ge sînt mai nucleofili ca cei conținînd metale tranziționale, deoarece anionii din grupele B sînt stabilizați de către liganzii acceptori π.

Studiile asupra bazicității și nucleofilicității metalelor de tranziție sînt foarte importante, deoarece ele oferă înțelegerea anumitor reacții catalizate de aceste metale. De exemplu, capacitatea catalitică a compușilor tip *Vasca*, poate fi conceptual înțeleasă în termenii proprietăților acid-bază, iar bazicitatea metalului sau a CO pot fi importante în reacțiile sincatalizate de BF_3 sau $AlCl_3$.

Substituția nucleofilă a liganzilor este caracteristică carbonililor și de aceea carbonilii sînt atît de utilizați în sinteza altor compuși.

Reacția generală de substituire a linganzilor în carbonili este următoarea:

$$M(CO)_m + zL \rightarrow M(CO)_nL_z + (m-n)CO$$

După ecuația de mai sus reacționează nu numai liganzii acceptori π cum sînt izonitrilii, olefinele sau acetilenele, ci și aminele care reprezintă donori π.

Mecanismele de reacție constatate sînt *SN1* și *SN2*.

Mărimea atomului central s-a arătat a fi un factor important în stabilirea vitezei de reacție și a mecanismului acesteia, fapt constatat la elementele grupei VI B. Astfel în reacția:

$$M(CO)_6 + R_3P \rightarrow M(CO)_5(PR_3) + CO$$

la un mare exces de PR_3, expresia vitezei de reacție este:

$$\frac{d[M(CO)_5\ (PR_3)]}{dt} = k\underset{A}{[M(CO)_6]} + k'\underset{B}{[M(CO)_5]}PR_3.$$

Ponderea termenului B devine din ce în ce mai mare, pe măsură ce atomul central este mai mare, deci de la crom la wolfram. La crom, ecranarea atomului central de către liganzi este atît de puternică încît reacţia decurge după mecanism *SN*1, iar termenul A predomină. La atomii centrali mai mari, ligandul PR_3 poate ajunge direct la metal şi astfel reacţia de substituţie decurge după mecanism *SN*2 şi în acest caz predomină termenul B din expresia vitezei de reacţie.

Se pot da reacţiile de substituţie ale pentacarbonilului de fer drept exemple generale ale carbonililor (fig. 9.15).

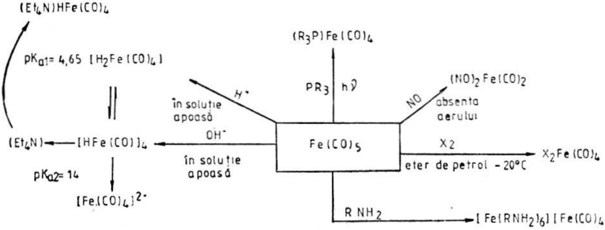


Fig. 9.15. Reacţii de substituţie ale pentacarbonilului de fer.

După cum este de aşteptat, PR_3 substituie CO în raport molar de 1 : 1, dar NO datorită posibilităţii de a ceda un electron cu formarea cationului de nitrosil izoster cu CO:

$$NO \xrightarrow{e^-} NO^+$$

poate reprezenta un donor cu 3 electroni, de unde presupunerea că doi liganzi NO pot substitui trei liganzi CO. Într-adevăr, aceste substituţii au loc, iar compuşii formaţi sînt deosebit de stabili, după cum au arătat cercetările asupra compusului $(ON)_2Fe(CO)_2$ obţinut din:

$$Fe(CO)_5 + 3NO \rightarrow (OH)_2Fe(CO)_2 + 2CO.$$

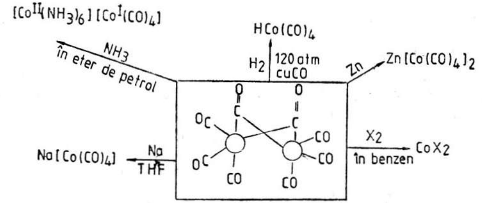


Fig. 9.16. Reacţii ale $Co_2(CO)_8$.

Legăturile M—M ca și M—CO—M din metalcarbonili pot fi distruse. Se redau în continuare principalele reacții ce s-au constatat, prin exemplul octacarbonilului de dicobalt (fig. 9.16).

Legătura M—CO—M se rupe prin acțiunea hidrogenului elementar cu formarea de hidrogenocarbonili.

Complexul carbonilic binuclear se poate scinda și prin acțiunea zincului metalic formîndu-se legătura Co—Zn, iar prin acțiunea halogenilor se rup toate legăturile metal-ligand obținîndu-se halogenura metalică anhidră.

Cu amoniac are loc o substituție parțială a CO (care este o dismutație (disproporționare) cu formarea unui cation ce conține cobaltul II ca atom central și a unui anion cu cobaltul în starea de oxidare —1:

$$3Co_2(CO)_8 + 12NH_3 \rightarrow 2[Co(NH_3)_6]^{2+} + 4[Co(CO)_4]^-.$$

Anionul $[Co(CO)_4]^-$ are aceeași structură cu cea a $Co(CO)_4$.

Cîteva constante de viteză sînt prezentate în tabelul 9.8. Pentru reacțiile de substituție ale CO cu *n*-tributilfosfină cu trifenilfosfină, viteza este proporțională cu k_1 [substrat] $+ k_2$ [nucleofil][substrat] și ea este asemănătoare celei întîlnită la complecșii plan-pătrați, deși interpretarea este alta.

Tabelul 9.8

Constante de viteză pentru unele reacții tipice ale metal-carbonililor

Compus	Temp. [°C]	k_1 [s^{-1}]	k_2Mol.$^{-1}$ [s^{-1}]
$M(CO)_z + {}^*CO \longrightarrow M(CO)_{z-1}({}^*CO) + CO$			
$Cr(CO)_6$	117	$0{,}2 \cdot 10^{-4}$	—
$Mo(CO)_6$	116	$0{,}75 \cdot 10^{-4}$	—
$W(CO)_6$	142	$0{,}026 \cdot 10^{-4}$	—
$Ni(CO)_4$	35	$183 \cdot 10^{-4}$	—
$M(CO)_z + R_3P \longrightarrow M(CO)_{z-1}(R_3P) + CO$			
$Cr(CO)_6^a$	131	$1{,}38 \cdot 10^{-4}$	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$
$Mo(CO)_6^a$	112	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	$20{,}5 \cdot 10^{-4}$
$W(CO)_6^a$	165	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	$7{,}1 \cdot 10^{-4}$
$Ni(CO)_4^b$	35	$203 \cdot 10^{-4}$	—
$Mo(CO)_5$ amină $+ PPh_3 \longrightarrow Mo(CO)_5(PPh_3) +$ amină			
Amină = ciclohexilamină	35	$9{,}9 \cdot 10^{-5}$	$3{,}9 \cdot 10^{-3}$
pieperidină	35	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	$1{,}24 \cdot 10^{-3}$
quinuclidină	35	$0{,}9 \cdot 10^{-5}$	$0{,}03 \cdot 10^{-3}$

$R_3P^a = Bu_3P$; $R_3P^b = PPh_3$

Prin atacul electrofil sau nucleofil al liganzilor coordinaţi se produc relativ uşor reacţii ca acetilări, aminometilări, metilări, nitrări şi halogenări. Cîteva dintre aceste caracteristici pentru ferocen sînt redate în tabelul 9.9.

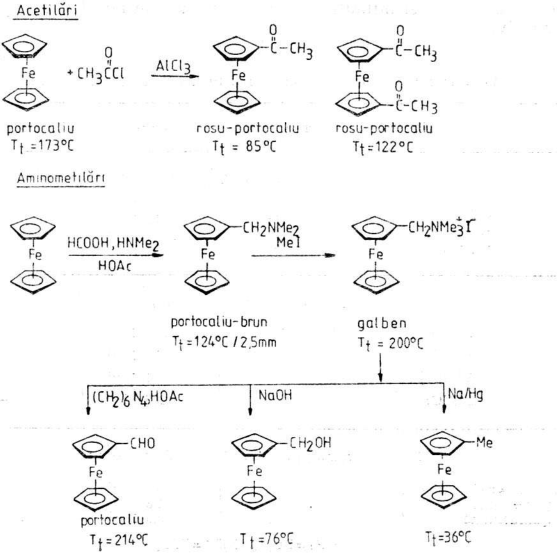
Deşi metalul are o influenţă clară asupra substituţiilor efectuate în ciclu, totuşi, datorită caracterului aromatic al ciclului de ciclopentadienă, multe reacţii ale metalocenilor pot fi prezise, acceptîndu-se un mecanism de substituţie electrofilă.

Reacţii de adiţie şi eliminare. Eliminarea CO din carbonili conduce la obţinerea de metale extrapure:

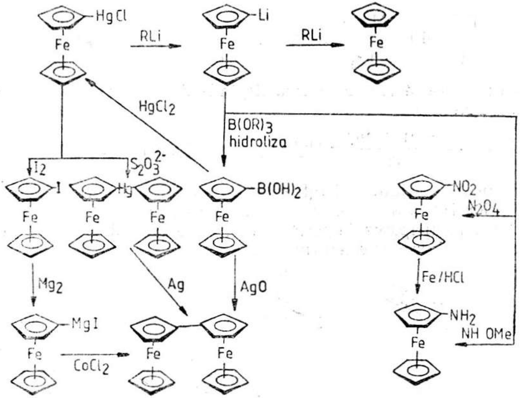
$$Ni(CO)_4 \xrightarrow{200°} Ni + 4CO.$$

Tabelul 9.9

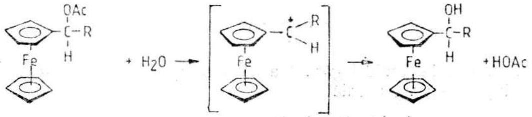
Principalele reacţii ale ferocenului



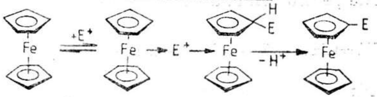
Metalari



Nitrare şi halogenare



Ferocenul ca donor de electroni



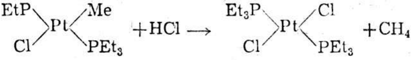
E = electrofil

La carbonilii molibdenului sau ai ferului, se poate realiza o eliminare dirijată a liganzilor:

$$Mo(CO)_6 \xrightarrow[\text{temp. scăzută}]{\text{raze UV}} \underset{\text{piramidă tetragonală}}{Mo(CO)_5} + CO$$

$$Fe(CO)_5 \xrightarrow[-CO]{\text{raze UV}} Fe_2(CO)_9 \xrightarrow[-CO]{\text{căldură}} Fe$$

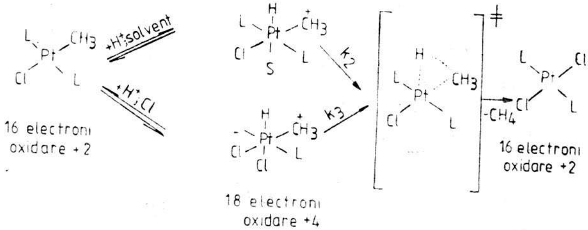
În complecşii platinei se constată eliminări reductive ale liganzilor. Un exemplu îl constituie reacţia dintre $PtClMe(PEt_3)_2$ cu HCl, cînd se elimină metilul sub formă de metan:



Pentru această reacţie, viteza depinde de concentraţia în protoni şi de cea a reactanţilor:

$$v = -\frac{d[PtL_2Cl\ Me]}{dt} = \{k_2[H^+] + k_3[H^+][Cl^-]\}[PtL_2MeCl].$$

Cinetica de ordinul doi reflectă formarea unui intermediar prin adiţia protonilor H^+ şi a solventului, în timp ce dependenţa de concentraţia HCl implică participarea la formarea intermediarului atît a H^+ cît şi a Cl^-. Mecanismul propus este următorul:



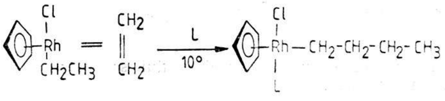
Adiţia 1, 2 la dubla legătură a unui compus element-organic poate decurge după reacţia generală:

$$X'_nM—X + Z{=}Y \rightarrow X_nM—Z—Y—X$$

şi ea poate fi particularizată pentru mai mulţi compuşi astfel:

a) alchene:

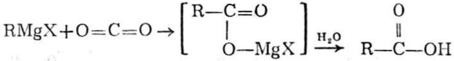
$$Et_6Al_2 + R—CH{=}CH_2 \rightarrow [R—CH(Et)—CH_2—AlEt_2]_2$$



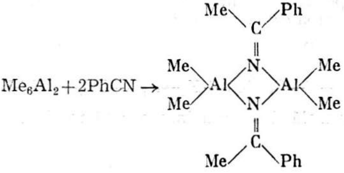
b) alchine

$$1/2(Ph_3Al)_2 + PhC \equiv CPh \rightarrow Ph_2C{=}C(Ph)AlPh_2$$

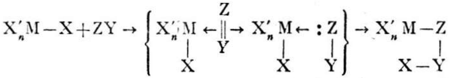
c) dioxid de carbon



d) cianuri:

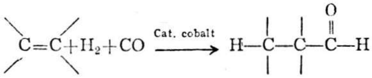


Toate aceste reacţii, ca şi adiţiile de cetone sau de isocianaţi, se pare că decurg după acelaşi mecanism: coordinarea iniţială a compusului element organic $X'_n M—X$ la substratul **ZY**, urmată de migrarea lui X la substrat.



De multe ori, reacţiile de adiţie se mai numesc şi *reacţii de inserţie* deoarece pot fi privite ca inserţia substratului ZY la legătura M—X. Reacţiile de acest tip joacă un rol de prim ordin în polimerizarea olefinelor catalizată de alchilialuminiu.

Un alt exemplu de reacţie de adiţie 1, 1, de data aceasta la CO şi anume reacţiile de carbonilări şi decarbonilări au o importanţă practică considerabilă la sinteza OXO. Participă la sistem olefina, CO, H_2 şi complecşi de cobalt:



Condiţiile de reacţie, 90—200°C şi 100—400 atm, conduc la presupunerea că complexul carbonilic de cobalt se află sub două forme, în echilibru, datorită hidrogenului:

$$CO_2(CO)_8 + H_2 \rightleftharpoons 2H[Co(CO)_4].$$

Prima etapă este reprezentată de adiţia 1, 2 a hidridocarbonilului la olefină:

$$H[Co(CO)_4] + H_2C{=}CH_2 \rightarrow H_3C—CH_2—Co(CO)_4.$$

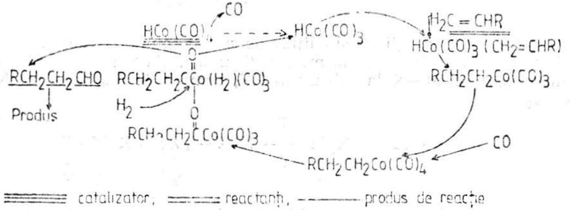
A doua etapă este carbonilarea, adică inserția CO în legătura cobalt-alchil:

$$H_3C-CH_2-Co(CO)_4+CO \rightarrow H_2C{=}CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Co(CO)_4.$$

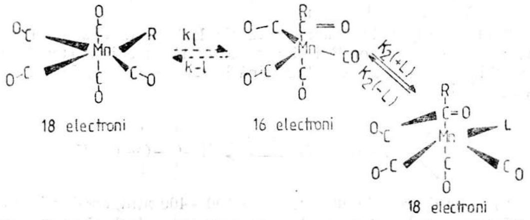
Urmează apoi reacția dintre derivatul de acil și H_2 cu formarea aldehidei și regenerarea catalizatorului

$$H_2C{=}CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Co(CO)_4+H_2 \rightarrow H_3C-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}H+H[Co(CO)_4]$$

Schema generală ilustrează încă o dată rolul speciilor cu 16 și 18 electroni:



În general, inserția CO se realizează în două etape, cum se poate ușor sesiza din exemplul unui carbonil de mangan:



Reacții de adiție oxidativă. Un exemplu de adiție oxidativă la $[Co(CN)_5]^{3-}$ a fost prezentat la prepararea compușilor element-organici. În mod obișnuit complecșii Fe(O), Co(I) și Ni(II) sînt plan-pătrați (16 electroni) sau pentacoordinați (18 electroni) trigonal-bipiramidali. Specii polare sau nepolare ca H_2, halogeni, hidracizi, halogenuri de alchil și aril, de mercur sau organostaniu sau organosiliciu și similari, pot fi adiționați, reversibil, la compușii plan-pătrați, formîndu-se complecșii cu 18 electroni.

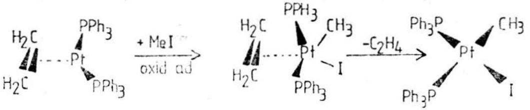
Studii intense au fost efectuate pe compușii *Vaska*, complecși d^8, deoarece aceștia sînt deosebit de însemnați în mecanismele de cataliză omogenă. Constantele de viteză, entalpiile de formare sau entropiile complecșilor activați sînt prezentate în tabelul 9.10 pentru numeroși compuși *Vaska* în reacții desfășurate în benzen.

Tabelul 9.10

Date cinetice pentru reacțiile de adiție oxidativă a compușilor tip $MX(CO)L_2$

Metal	Halogen	Ligand	Reactant	k propagare $[m^{-1}s^{-1}]$	$\Delta H^{\ne}$ $[kJ \cdot mol^{-1}]$	$\Delta S^{\ne}$ [u. e.]
Ir	Cl	PPh_3	H_2	0,67	45,20	—23
	Br			10,5	50,22	—14
	I			$>10^2$		
Ir	Cl	PPh_3	O_2	$3{,}36 \cdot 10^{-2}$	54,82	—21
	Br			$0{,}74 \cdot 10^{-1}$	49,38	—24
	I			0,30	45,62	—24
Ir	Cl	PPh_3	CH_3I	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$	23,45	—51
	Br			$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	31,81	—46
	I			$8{,}91 \cdot 10^{-3}$	36,83	—43
Ir	Cl	$P(pCH_3OC_6H_4)_3$	CH_3I	$3{,}5 \cdot 10^{-2}$	36,83	—35
		$P(pClC_6H_4)_3$		$3{,}7 \cdot 10^{-5}$	62,36	—28
Rh	Cl	PPh_3	CH_3I	$12{,}7 \cdot 10^{-4}$	38,10	—44
				$51{,}5 \cdot 10^{-4}$	42,69	—43

Complecșii d^{10} sînt de obicei nesaturați coordinativ și adiția se desfășoară cu rapiditate:



16 electroni / Stare de oxidare: zero — 18 electroni / Stare de oxidare: +2 — 16 electroni / Stare de oxidare: +2

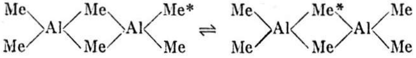
Reacții de rearanjare a liganzilor. Chimia compușilor element-organici este mai bogată în reacții de rearanjare a liganzilor, comparativ cu cea a elementelor grupelor A sau a complecșilor propriu-ziși.

Redistribuirea liganzilor se poate realiza în trei moduri distincte:

1) Schimbul unui ligand între două molecule de același tip:

$$Me_3B \cdot NMe_3 + BMe_3^* \rightleftharpoons Me_3B + Me_3N \cdot BMe_3^*$$

2) Schimbarea poziției unei grupări în aceeași moleculă:



3) Schimbarea unor grupări sau liganzi între două molecule de același tip, sau de tip diferit.

$$a\text{Me}_4\text{Sn}+b\text{SnCl}_4 \rightleftharpoons x\text{Me}_3\text{SnCl}+y\text{Me}_2\text{SnCl}_2+z\text{MeSnCl}_3$$

$$a\text{Ni(CO)}_4+b\text{Ni(PF}_3)_4 \rightleftharpoons x\text{Ni(CO)}_3(\text{PF}_3)+y\text{Ni(CO)}_2(\text{PF}_3)_2+z\text{Ni(CO)(PF}_3)_3$$

$$\text{Me}_6\text{Al}_2+\text{Me}_2\text{AlCl}_4 \rightleftharpoons 2\text{Me}_4\text{AlCl}_2$$

Sinteza compușilor de staniu pentru cataliză, fungicide etc. implică existența mai multor liganzi și de aici frecvența reacțiilor de tip 2) mai ales cînd sînt prezente speciile $SnMe_4$ și $SnCl_4$, în raport molar 1 : 1 (v. fig. 9.1).

La temperatura obișnuită se obțin, aproape exclusiv, speciile $SnMeCl_3$ și $SnMe_3Cl$. La temperaturi mai înalte ca 50°C se constată prezența a $SnMe_2Cl_2$. De exemplu, la 175°C amestecul echimolar trece practic complet în $SnMe_2Cl_2$. Lucrîndu-se în exces de $SnMe_4$ se obține preferențial $SnMe_3Cl$, iar în exces de $SnCl_4$ se formează $SnMeCl_3$ repede și complet:

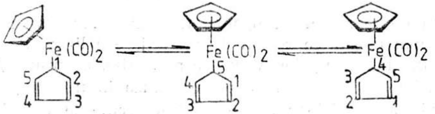
$$\text{SnCl}_4+\text{SnMe}_3\text{Cl} \rightleftharpoons \text{SnMe}_2\text{Cl}_2+\text{SnMeCl}_3$$

$$\text{SnCl}_4+\text{SnMe}_2\text{Cl} \rightleftharpoons 2\text{SnMeCl}_3;\ k\sim 14{,}3$$

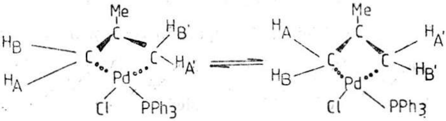
S-ar putea interpreta aceste reacții prin tăria **legăturii** Sn-Cl sau Sn-C mai puternică în produși ca în reactanți. Oricum, aceste redistribuiri au importanță mare asupra valorii comerciale a produselor, cînd ele trebuie să respecte anumite condiții.

Izomerie fluxională sau nerigiditate stereochimică. O altă formă de rearanjare moleculară este reprezentată de schimbarea intramoleculară a liganzilor, cînd sînt posibile două configurații moleculare pentru același compus. Acest fenomen a fost denumit *izomerie fluxională* (de mișcare) de către Cotton și *nerigiditate stereochimică de către* Muetterties și a mai fost menționată la compușii XeF_6 sau la cei ai siliciului sau fosforului. S-au constatat patru tipuri de nerigiditate stereochimică:

1) în poliene cu legături σ:



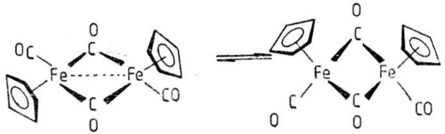
2) în poliene aciclice cu legături π:



3) în poliene ciclice cu legături π:



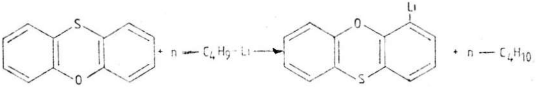
4) în metal-carbonili

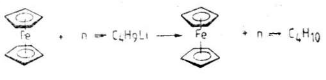


Prima observație asupra acestui nou fenomen a fost efectuată de Piper și Wilkinson (1956) studiind compusul 1) prin spectre RMN la temperatura camerei. Izomerii *cis* și *trans-* din 4) există în soluție și pot fi sesizați prin studii de spectre IR sau RMN.

Reacții de metalare sau de schimb hidrogen—metal. Reacțiile de metalare au fost intens studiate în ultimii ani, atît pentru utilizarea lor în prepararea compușilor element organici cu legături σ metal-carbon, cît și pentru implicațiile lor ulterioare în alte scopuri. Mecanismele lor sînt aproape necunoscute și necesită studii aprofundate.

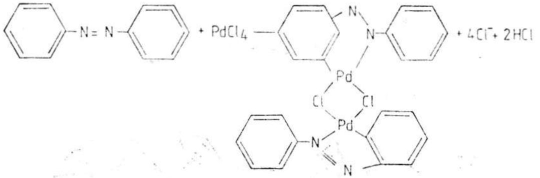
Bine caracterizate sînt *reacțiile de litiare*, de introducere a unui atom de litiu în locul unui atom de hidrogen, proces caracteristic atît compușilor organici cît și celor element-organici. În acest scop se folosește curent *n*-butil-litiul.

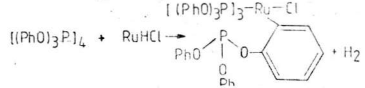




Pentru a putea fi înlocuit, hidrogenul trebuie să manifeste relativă aciditate. Astfel, în reacția (1) litiul se substituie întotdeauna în poziția *orto* deoarece atomul de oxigen are efect — I mai mare ca sulful. Multe litiări se efectuează în solvenți polari capabili să coordineze. Metalări remarcabile se pot realiza dacă se adaugă și tetrametil etilendiamină (TMED). Astfel se obține benzen monolitiat sau ferocen dilitiat, cu cîte un atom de Li în fiecare ciclu, cu randamente mari, în cîteva ore la temperatura camerei.

Reacţii de metalare intramoleculară cum ar fi următoarele:





sînt analoge formal cu cele discutate, dar diferă prin mecanismul lor. Ele au fost observate abia în ultimul timp [25]) şi sînt importante pentru prepararea a noi compuşi, stabili, cu legături σ metal-carbon.

Reacţiile de mercurare reprezintă, de asemenea, exemple importante de schimb hidrogen-metal:

$$C_6H_6 + Hg(OAc)_2 \rightarrow C_6H_5—Hg—OAc + HOAc$$

Mercurarea benzenului se realizează cu acetat de mercur (II) în acid acetic, la temperaturi ridicate. Se obţine acetat fenil mercuric, cu randamente bune. Aceeaşi reacţie conduce la acetatul ferocen mercuric la temperaturi moderate. Cum ferocenul este cunoscut că dă reacţii de substituţie electrofilă mult mai uşor decît benzenul, rezultă că produsul reacţiilor de mercurare poate fi utilizat ca intermediar în sinteza altor compuşi element-organici.

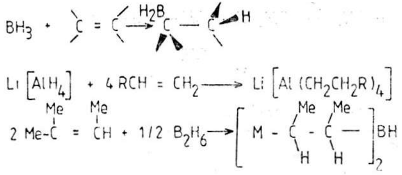
Adiţii 1,2 ale complecşilor metalici la substrat nesaturat. Reacţia generală pentru aceste adiţii este următoarea:

$$M—G + \;\rangle C=C\langle\; \rightarrow M—\overset{|}{\underset{|}{C}}—\overset{|}{\underset{|}{C}}—G$$

unde G reprezintă o grupare ce poate fi hidrogen H, oxigen O, halogen X, sau o grupare organică.

Hidrometalări. Cele mai importante hidrometalări sînt cele întîlnite la compuşii borului şi aluminiului, denumite *hidroborurări* sau *hidroaluminări.*

În aceste reacții, în locul atomilor de hidrogen dintr-un boran sau alan se pot introduce unul, doi sau trei radicali alchil:



Reacțiile de hidroborare au fost studiate mai întîi de H. C. Brown și publicate în sinteză în 1962. Cele mai importante aspecte ale acestor reacții sînt:

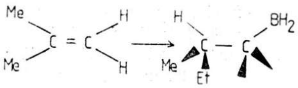
1) Hidrocarburările implică BH_3 și nu B_2H_6 și acest fapt dictează utilizarea unor eteri slab bazici ca solvenți. Astfel, în sinteza borohidrurilor metalelor alcaline $Na[BH_4]$ s-a constatat că acest compus este solubil în apă la $pH > 7$ și în alcooli. În metanol însă, se produce repede o solvoliză și se degajă hidrogen:

$$4NaBH_4 + 4MeOH \rightarrow Na[B(OMe)_4] + 2H_2$$

Dar $Na[BH_4]$ este insolubilă în eter dietilic, slab solubilă în THF și foarte solubilă în diglyme (dimetileterul dietilenglicolului $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$), cam 3M la 40°C și, de asemenea, în triglyme care este dimetileterul trietilenglicolului. Se acceptă că solubilitatea crescută în acești eteri se datorează complexării sodiului. Lucrîndu-se cu solvenți eteri, se pot obține randamente ridicate în B_2H_6 care servește la hidroborurări. În prezența de THF sau dietile, se obține disocierea B_2H_6 în $2BH_3$:

$$3Na[BH_4] + 4F_3B : OEt_2 \rightarrow 2B_2H_6 + 3Na[BF_4] + 4OEt_2$$

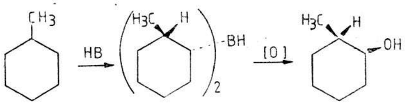
2) Adiția la dubla legătură se realizează *anti-Marcovnicov:*



Produșii conținînd bor nu sînt izolați, în mod obișnuit, ci sînt convertiți *in situ* într-o largă varietate de compuși organici. De exemplu, oxidarea unui alchil-boran intermediar cu peroxizi alcalini înlocuiește

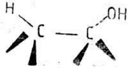
borul cu un grup OH cu retenţia configuraţiei şi adiţie în principal *cis anti-Marcovnicov:*

$$CH_3(CH_2)_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{2O} \underset{\substack{|\\ OH \\ 6\%}}{CH_3(CH_2)_3CH{-}CH_3} + \underset{94\%}{CH_3(CH_2)_3CH_2CH_2OH}$$



3) Hidroliza produşilor intermediari ce conţin BH_2, efectuată cu acizi minerali, introduce H în locul grupării BH_2, iar hidroliza în prezenţa apei oxigenate conduce la alcool:



sau cu H_2O_2:


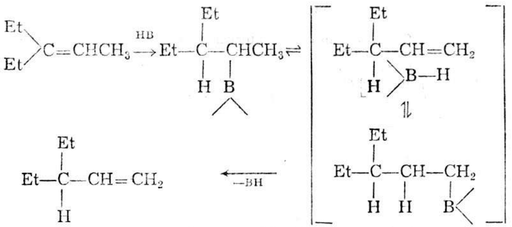
Hidroaluminările sau adiţia Al-H la un sistem nesaturat sînt similare hidroborurărilor în ce priveşte adiţia *anti-Marcovnicov* şi *cis*. Diferenţa dintre ele constă în faptul că, spre deosebire de bor care formează hidruri monomere, aluminiul dă hidruri polimere $(AlH_3)_3$ prin reacţia dintre $AlCl_3$ şi $Li[AlH_4]$. În prezenţa bazelor, hidrurile formează un complex monomer Me_3NiAlH_3, dar participarea acestora la hidroaluminări nu este încă demonstrată. Mai degrabă participă hidrurile diorganoaluminiului cum ar fi $(i\text{-Bu})_2AlH$ sau Et_2AlH. Aceşti compuşi sînt prezenţi în sinteza industrială a trialchilaluminiului prin metoda dezvoltată de K. Ziegler.

$$Al + 3/2H_2 + 2Et_3Al \rightleftharpoons 3Et_2AlH$$

$$3Et_2AlH + 3CH_2{=}CH_2 \rightleftharpoons 3Et_3Al$$

Hidroaluminarea olefinelor este o reacţie rapidă, deoarece energia de activare este scăzută: 4—6 kcal pe mol. Reversibilitatea reacţiilor este, de asemenea, importantă. Astfel, încălzirea $(i\text{-Bu})_3Al$ la 160—180°C, în atmosferă de azot, conduce la formarea izobutenei şi a $(i\text{-Bu})_2AlH$.

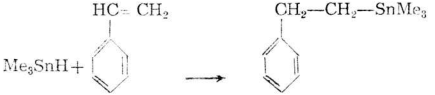
Reversibilitatea reacţiilor împiedică de cele mai multe ori izolarea intermediarilor. De exemplu, dialchilborohidrurile nu pot fi izolate în timpul disproporţionării termice a trialchilboranilor, din cauza proceselor de izomerizare a olefinelor.



Pe de altă parte, alchilii metalelor de tranziție se descompun și ei foarte repede în hidrura metalului și olefină și nu pot fi izolați.

Hidrostanările reprezintă reacția de adiție a hidrogenului și staniului la olefine sau acetilene terminale. Reacțiile acestea decurg cu mare viteză:

$$2Me_3SnCl + 2NaBH_4 \xrightarrow{glyme} 2Me_3SnH + 2NaCl + B_2H_6$$



Deoarece grupările carbonil, ciano, hidroxil, piridil nu interferă, reacțiile de hidrostanare reprezintă o metodă foarte bună de a sintetiza compuși de staniu substituiți.

Ca și reacțiile de hidroborurare sau dehidroaluminare, reacțiile de hidrostanare sînt obișnuit reacții radicalice. Ele sînt implicate în numeroase procese industriale dintre care amintim hidroformilarea olefinelor, izomerizarea și hidroformilarea cu săruri topite de $R_4N^+SnCl_3^-$ în amestec cu 7% $PtCl_2$.

BIBLIOGRAFIE

1. *W. C. Zeise*, Pogg, Ann. *21*, 497 (1831).
2. E. Frankland, J. Chem. Soc., *2*, 263 (1848).
3. V. Grignard, Compt. rend. *130*, 1 322 (1900).
4. *G. Wilkinson*, Org. Syn. *36*, 31 (1956).
5. *E. O. Fischer*, Inorg. Syn., *6*, 132, (1960).
6. *J. P. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce*, Acc. Chem. Res., 7, 209 (1974).
7. *C. A. Tollman*, Chem. Soc. Rev., *1*, 337 (1972).
8. *E. G. Rochow*, J. Chem. Educ., *43*, 58 (1966).

9. *J. J. Eisch, R. B. King*, Organometalic Syntheses 1 Academic Press New York (1965).
10. *W. L. Jolly*, The Syntheses and Characterization of Inorganic Compounds, Prentice-Hall, Englewood Cliffs N.J. (1970).
11. *N. A. Beach, H. B. Gray*, J. Amer. Chem. Soc., *90*, 5 713 (1968).
12. *M. J. S. Dewar*, Bull. Soc. Chim. Fr., *18* C79 (1951).
13. *J. Chatt, L. A. Duncanson*, J. Chem. Soc., 2 939 (1953).
14. *L. Vaska*, Acc. Chem. Res. *1*, 335 (1968).
15. *P. S. Skell ş.a.*, J. Amer., Chem. Soc., *96*, 627 (1974).
16. *J. W. Lauher, R. Hoffmann*, J. Amer., Chem. Soc., *98*, 1 729/1976.
17. *F. A. Cotton ş.a.*, J. Amer, Chem. Soc., *85*, 1 543 (1963).
18. *E. O. Fischer*, Inorg. Syn., *6*, 132 (1960).
19. *MM. D. Rausch*, Pure and Appl. Chem., *30*, 523 (1972).
20. *K. L. Tang Nong, H. H. Brintzinger*, J. Amer. Chem. Sco., *97*, 5 143 (1975).
21. *B. Nichols, M. C. Whiting*, J. Chem. Soc., 351 (1959).
22. *A. Streitwieser ş.a.*, J. Amer. Chem. Soc., *95*, 8 644 (1973).
23. *C. A. Tolman*, Che. Soc. Rev. *1*, 337 (1972).
24. *K. F. Purcell, J. C. Kotz*, Inorganic Chemistry, Saunders Company Philadelphia, London, Toronto (1977).
25. *G. W. Parshall*, Acc. Chem. Res., *3*, 139 (1970).
26. *J. Haiduc*, Chimia compuşilor metal-organici, E.S.E., Bucureşti (1976).
27. *P. Spacu, M. Brezeanu*, Chimia combinaţiilor complexe, E.D.P., Bucureşti, (1980).

Control științific: prof. dr. docent **Dumitru Negoiu**
Redactor: **ing. Filomenos Savin**
Tehnoredactor: **Elly Gorun**
Coperta: **Simona Dumitrescu**
Bun de tipar: 14.X.1986. Coli de tipar: 33,5. C.Z. 546.

**Tiparul executat sub comanda nr. 256/1986,
la Întreprinderea Poligrafică „Crișana",
Oradea, str. Leontin Sălăjan nr. 105.
Republica Socialistă România**